GRUNDRISS DER ORGANISCHEN CHEMIE

von

Prof. CARL OPPENHEIMER

Dr. phil. et med. in Berlin

VIERZEHNTE
NEUBEARBEITETE AUFLAGE
(93. bis 107. TAUSEND)



1 9 3 0

GEORG THIEME / VERLAG / LEIPZIG

Anatomie. LEHRBUCH. Prof. *A. Rauber.* Neu ausgest. Ausg., bearb. von Prof. Dr. *F. Kopsch.* 13., vermehrte u. verb. Aufl.
Abt. 1. ALLGEMEINER TEIL. 321, z. T. farb. Abb. 1930. Geb. M. 15.—
Abt. 2. KNOCHEN, BÄNDER. 431, z. T. farb. Abb. 1929. Geb. M. 17.—
Abt. 3. MUSKELN, GEFÄSSE. 401, z. T. farb. Abb. 1929. Geb. M. 23.—
Abt. 4. EINGEWEIDE. 477, z. T. farb. Abb. 1929. Geb. M. 21.—
Abt. 5/6. NERVENSYSTEM, SINNESORGANE, nebst Anhang: GRUNDZÜGE DER OBERFLÄCHEN- UND PROJEKTIONS-ANATOMIE. 518, z. T. farb. Abb. 1930. Geb. M. 26.—
Gesamtpreis für Bd. I bis V/VI M. 98.—

Anatomie, GRUNDRISS DER WISSENSCHAFTL. Zum Gebrauch neben jedem Lehrbuch d. Anatomie f. Stud. u. Ärzte. Prof. Dr. *W. Lubosch.* 66. Abb. 1925. M. 10.—, geb. M. 12.—

Anatomie, SYNTHETISCHE. *J. E. Cheesman.* Deutscher Text von Priv.-Doz. Dr. *Rudolf Mair,* Berlin. XIII Teile. *
Teil I: OBERARM UND SCHULTER / TEIL II: VORDERARM / Teil III: HAND / Teil IV: OBERSCHENKEL UND HÜFTE / Teil V: UNTERSCHENKEL / Teil VI: FUSS / Teil VII: BRUSTKORB / Teil VIII: BAUCH / Teil IX: KOPF UND HALS / Teil IXa: REGIO PTERYGO-MAXILLARIS / TEIL X: GEHIRN (ersch. im Herbst 1931) / Teil XI: DAMM [männlich] (ersch. Ende 1931) / Teil XII: DAMM [weiblich] (ersch. Ende 1931).
Jeder Teil kann einzeln bezogen werden Preis M. 3.50
Sammelmappe für alle Teile in Leinen M. 4.50

Anatomie, TASCHENBUCH D. PATHOL. Prof. *E. v. Gierke.* 11. Aufl. (36.—40. Tsd.) I., Allg. Teil. 68 Abb. 1931. Kart. M. 5.—
II., Spez. Teil. 65 Abb. 1931. Kart. M. 6.50

Anatomie und Physiologie. Ober-Reg.- u. -Med.-Rat Dr. Dr. *W. Lustig.* 87 teilw. farb. Abb. 1931.* M. 9.—, geb. M. 11.—

Augenheilkunde. GRUNDRISS. Prof. Dr. *A. Brückner* und Prof. Dr. *W. Meisner.* Für Studierende und prakt. Ärzte. 2., verb. Aufl. 221 Abb. u. 9 farb. Taf. 1929. M. 25.—, geb. M. 27.—

Botanik. TASCHENBUCH. Dr. *H. Miehe.* I. Teil: Morphologie, Anatomie, Fortpflanzung, Entwicklungsgeschichte, Physiologie. 6. Aufl. 312 Abb. 1931. Kart. M. 6.50
II. Teil: Systematik. 4. Aufl. 128 Abb. 1930. Kart. M. 4.—

Chemie, LEHRBUCH D. ORGANISCHEN. Prof. *Paul Karrer.* 2. Aufl. 8 Abb. im Text u. auf 2 Taf. 1930. M. 37.—, geb. M. 39.—

Chemie in Natur u. Wirtschaft. KURZES LEHRBUCH. Prof. Dr. phil. et med. *C. Oppenheimer* u. Prof. *J. Matula.* 2., neubearb. Aufl. Bd. I: Allgemeine Chemie / Anorganische Chemie. 65 Abb. 1929. M. 23.—, geb. M. 26.—
Bd. II: Organische Chemie. 7 Abb. 1929. M. 19.—, geb. M. 22.—

Chirurgie des praktischen Arztes. Prof. Dr. *E. Sonntag.* 684 Abb. 1931. M. 49.—, geb. M. 52.50

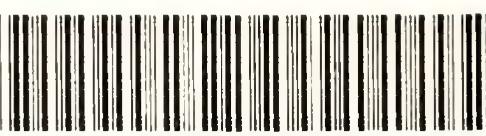
Chirurgische Propädeutik. Eine allgemeine chirurgische Diagnostik für Studierende und Ärzte. Prof. Dr. *E. Sonntag.* 135 Abb. 1925. M. 5.—, geb. M. 6.50

Einführung in die Medizin. Prof. Dr. *Henry E. Sigerist.* 1931. M. 12.50, geb. M. 14.—

Entwicklungsgeschichte des Menschen, mit Berücksichtigung der Wirbeltiere. Prof. Dr. *R. Weißenberg.* 12., neubearbeitete und erweiterte Aufl. Begründ. von Prof. Dr. *L. Michaelis.* 403 Einzelfig. in 168 Textabb. und auf 6, teilw. farb. Taf. 1931. Geb. M. 15.—

g

/ LEIPZIG



DRISS DER ORGANISCHEN CHEMIE

von

Prof. CARL OPPENHEIMER
Dr. phil. et med. in Berlin

VIERZEHNTE
NEUBEARBEITETE AUFLAGE
(93. bis 107. TAUSEND)



1 9 3 0
GEORG THIEME / VERLAG / LEIPZIG

Printed in Germany

Vorwort

Einen Leitfaden der organischen Chemie der Öffentlichkeit zu übergeben, mag als ein überflüssiges Unternehmen erscheinen. Mit den größeren Lehrbüchern kann und soll dies Büchlein auch nicht in Wettbewerb treten.

Doch der Verfasser weiß, wie schwer es im allgemeinen Anfängern wird, sich in das vermeintlich so schwierige und unübersichtliche Gebiet der organischen Chemie hineinzuarbeiten. Ein ungeheures Chaos von unaussprechlichen Namen und verwickelten Formeln, so steht es vor ihm. Die harte und lange Arbeit, die meist nötig ist, um sich in diesem Labyrinth zurechtzufinden, möchte der Verfasser dem Lernenden ersparen, indem er ihm den Faden in die Hand gibt, der hindurchleitet; denn es gibt kein klareres und folgerichtiger aufgebautes Lehrgebäude — das der Mathematik vielleicht ausgenommen — als die organische Chemie. Und wie ein Schleier fällt es dem Lernenden von den Augen, sobald er die wenigen einfachen Grundgesetze kennen und anwenden gelernt hat. Dann sind die Namen und Formeln keine Hieroglyphen mehr für ihn, sondern sie sprechen eine klare und deutliche Sprache! Nur der aber, der diese Sprache zu verstehen gelernt hat, ist befähigt, mühelos weiter vorzudringen.

Man kann keine organische Chemie lernen, wenn auch noch so wenig Tatsächliches verlangt wird, ehe man nicht den Aufbau, den genetischen Zusammenhang, den Geist des ganzen Lehrgebäudes begriffen hat. Der Chemiker, der von vornherein auf größere Lehrbücher angewiesen ist, findet wohl in einigen in den einleitenden Kapiteln die absolut notwendige allgemeine Grundlage; derjenige aber, dem die Chemie Nebenfach ist, der darauf verzichten muß, nach großen Lehrbüchern zu arbeiten, der

Mediziner, der Pharmazeut, der wissenschaftliche Landwirt, sie werden vergebens in den kleinen Leitfäden, die sie benutzen, diese so notwendige allgemeine Grundlage suchen.

Sie werden hier von vornherein mit einem Tatsachenmaterial belastet, das, nur halb verstanden, ihnen ungeheure Schwierigkeiten macht und, schließlich mechanisch auswendig gelernt, ihrem Wissenschatz nur notdürftig einverleibt ist. Dem, hoffe ich, soll dieses Büchlein abhelfen. Zum ersten Male ist hier der Versuch gemacht, die allgemeinen Grundgesetze, die in den großen Lehrbüchern zwischen dem Tatsachenmaterial sozusagen eingesprengt sind, herauszuheben, sie in ihrer Gesamtheit und in ihrer genetischen Verbindung darzustellen. So wird, wie ich hoffe, der Lernende das Skelett unserer Wissenschaft leichter verstehen und mit geringerer Mühe die Einzeltatsachen einordnen können, als wenn er gezwungen ist, umgekehrt aus den Tatsachen das Knochengerüst herauszuschälen. Dieser „Osteologie" ist der „Allgemeine Teil" gewidmet. Dann erst folgt im Speziellen Teil das für die obengenannten Berufszweige notwendige tatsächliche Material.

Doch nicht bloß diese Kreise werden nach des Verfassers Hoffnung das Heftchen mit Vorteil benutzen können; der Lehrer, der seinen Schülern einen Einblick in das Gebiet der organischen Chemie gewähren will, möge es ihnen in die Hand geben; die Gebildeten, welche sich für die organische Chemie interessieren, mögen hier ein bequemes Orientierungsmittel finden.

Das Bestehende in seinem Werden zu erkennen, ist jetzt der oberste Grundsatz der Naturwissenschaft. Ich glaube, daß auch die organische Chemie am schnellsten und leichtesten in ihrer Entwicklung verstanden werden kann. Und hier noch mehr wie in anderen Disziplinen ist Verstehen fast gleichbedeutend mit Wissen.

Berlin, Mai 1895.

Der Verfasser.

Vorwort zur XIV. Auflage

Diese Auflage ist nur insofern umgearbeitet, als sie mit der inzwischen erschienenen 2. Aufl. meines „Lehrbuches der Chemie“ abgeglichen werden mußte. Es ist demnach an vielen Stellen geändert worden, ohne daß wesentliche Neufassungen nötig wurden. Bei den höheren Kohlenhydraten habe ich versucht, die modernen Gesichtspunkte betr. die Struktur der hochmolekularen Naturstoffe anzudeuten.

Berlin, im Juni 1930.

Carl Oppenheimer.

Inhaltsverzeichnis

(Die eingeklammerten Ziffern bedeuten die Paragraphen)

Einleitung

§ 1. Als gegen das Ende des siebzehnten Jahrhunderts durch *Lémery* der Name „Organische Chemie“ in die Wissenschaft eingeführt wurde, verstand man darunter die Chemie der in der organischen Welt, also in Tieren und Pflanzen vorkommenden Substanzen, im Gegensatz zu der Chemie der anorganischen Materie, der Mineralchemie. Ihnen schrieb man bis in das 19. Jahrhundert eine besondere Natur zu, da sie nur in lebenden Organismen durch eine besondere Kraft, die „Lebenskraft“ entstehen sollten. Es gehörten dazu alle bekannten kohlenstoffhaltigen Substanzen (mit Ausnahme der Kohlensäure, des Kohlenoxyds und des Schwefelkohlenstoffs). Da aber die Verbindungen des Kohlenstoffs viel zahlreicher sind als die der übrigen Elemente und viele gemeinsame Eigentümlichkeiten zeigen, blieb der alte Name und die gesonderte Behandlung aus Gründen der Bequemlichkeit noch bestehen, als *Wöhler* die Theorie von der Sonderstellung der „organischen“ Materie durch seine Harnstoffsynthese aus „anorganischen“ Stoffen (1828) umgestürzt hatte; er wird auch jetzt noch angewandt, obwohl wir eine ungemein große Anzahl von Kohlenstoffverbindungen kennen, die mit Organismen nichts zu tun haben.

Organische Chemie bedeutet jetzt nicht mehr und nicht weniger als **Chemie der Kohlenstoffverbindungen.**

Diese Abtrennung des Gebietes der Kohlenstoffverbindungen von den anderen Stoffen, die man in der anorg. Chemie behandelt, ist in einem Lehrbuch notwendig. Es liegt in der Natur des Kohlenstoffatomes begründet, daß es ungemein viele und sehr komplizierte Kohlenstoffverbindungen gibt, so daß eine Behandlung

dieser zahllosen Körper an der Stelle, wo der Kohlenstoff im periodischen System steht, das ganze Lehrgebiet unübersichtlich machen würde. Nur einige wenige sehr einfache Verbindungen, wie Kohlenoxyd, Kohlensäure usw. werden stets mit dem Element selbst in der anorg. Chemie abgehandelt.

Der Kohlenstoff verbindet sich vor allem mit Wasserstoff: diese Kohlenwasserstoffe bilden die Grundstoffe, aus denen sich dann durch Eintritt hauptsächlich von Sauerstoff und Stickstoff die wichtigsten Reihen von Stoffen aufbauen. Ferner sind wichtig die Verbindungen mit Schwefel und den Halogenen. Aber auch zahlreiche andere Elemente, Selen, Phosphor, Arsen, Antimon, Metalle, hat man in organische Verbindungen einführen können.

§ 2. Nachweis der Bestandteile. Den Kohlenstoff kann man meist durch Erhitzen auf dem Platinblech oder durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure nachweisen: die Substanz „verkohlt".

Zum exakten Nachweis glüht man die Substanz in einem Röhrchen mit Kupferoxyd; das entstehende Kohlendioxyd wird in Barytwasser geleitet, wo es einen weißen Niederschlag von Bariumcarbonat erzeugt. Bei der Verbrennung entsteht gleichzeitig Wasser, wenn die Substanz Wasserstoff enthielt. Ist sie also vorher ganz wasserfrei gewesen, so kann man am Auftreten von Wassertropfen in einem gekühlten Glasrohr den Gehalt an Wasserstoff erkennen.

Stickstoff. Man schmelzt die Substanz mit einem Stückchen Kalium, zieht mit Wasser aus und kocht mit Eisenvitriol, wobei die Flüssigkeit alkalisch sein muß. Dadurch bildet sich bei Anwesenheit von Stickstoff gelbes Blutlaugensalz, das dann bei Zusatz von Eisenchlorid und Salzsäure eine Blaufärbung von Berliner Blau (§ 69) ergibt (*Lassaigne*sche Probe).

Eine andere Probe auf N, die jedoch nur für eine beschränkte Zahl N-haltiger Substanzen gilt, ist das Erhitzen mit Natronkalk (Mischung von Ätznatron mit Kalk). Es entsteht Geruch nach Ammoniak. Manche N-haltigen Substanzen (z. B. Eiweißkörper) geben bei einfachem Erhitzen Geruch nach verbrannten Haaren.

Schwefel. Man schmelzt mit einem Gemisch von Soda und Salpeter, zieht die Schmelze mit schwacher Salzsäure aus und weist entstandenes H_2SO_4 durch $BaCl_2$ nach.

Halogene. Man glüht mit Ätzkalk oder NaO_2, löst dann in HNO_3 und prüft mit $AgNO_3$ auf Cl, Br und J.

Oder: Man schmelzt die Substanz mit HNO_3 und $AgNO_3$ in ein Rohr ein und erhitzt auf 150—250°, dabei verbindet sich unter völliger Zerstörung der Substanz alles Halogen mit dem Silber (*Carius*).

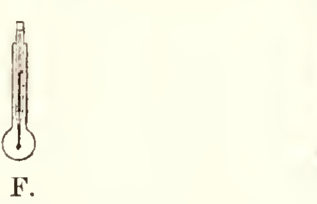
Zum Nachweis der übrigen Elemente wird die Substanz völlig „verascht", d. h. bis zur Zerstörung der organischen Substanz geglüht, oder nach *Carius* mit HNO_3 oxydiert, und dann der Rückstand nach den Methoden der qualitativen Analyse untersucht.

Die Notwendigkeit der „Veraschung" beruht darauf, daß die Elemente in den organischen Verbindungen meist fest gebunden sind, nicht als Ionen (s. Anorg. Ch.). Alle analytischen Methoden aber sind Ionenreaktionen. Durch die Veraschung werden die Elemente in Salze, d. h. in Ionen, übergeführt.

Zur Identifizierung organischer Substanzen pflegt man noch mindestens den Schmelzpunkt (F.) und Siedepunkt (Kp.) anzugeben.

Ersteren bestimmt man, indem man eine kleine Menge der feingepulverten Substanz in ein Capillarröhrchen bringt, an einem Thermometer befestigt, und beides in eine Flüssigkeit hängt, die allmählich erwärmt wird.

Zur Bestimmung des Kp. hängt man ein Thermometer in einen Kolben, der halb mit der Flüssigkeit gefüllt ist, so daß nur der Dampf das Th. umspült.



F. Kp.

Zur quantitativen Bestimmung der in einer Verbindung vorhandenen Elemente dient die Elementaranalyse. Kohlenstoff und Wasserstoff werden dadurch bestimmt, daß man eine gewogene Menge der Substanz (0,1—0,2 g) im Luft- oder Sauerstoffstrome mit Kupferoxyd im langen Glasrohr glüht[1]). Dabei verbrennt C zu Kohlendioxyd, das man durch Kalilauge bindet; H zu H_2O, das man durch Chlorcalcium absorbieren

[1]) Man kann die Verbrennung auch im festgeschlossenen Gefäß mit Sauerstoff unter hohem Druck durch elektrische Zündung vollziehen (*Berthelot*sche Bombe).

läßt. Stickstoff entweicht beim Glühen der Substanz mit Kupferoxyd als solcher; er wird als Gas aufgefangen und gemessen. (Bei der Bestimmung des Stickstoffs wird statt Luft CO_2 durch das Rohr geleitet.) Es gibt ferner verschiedene Methoden, um organische Stoffe auf nassem Wege durch starke Oxydationsmittel zu zerstören und C, N und Aschenbestandteile zu bestimmen.

Eine für viele Zwecke sehr wichtige Stickstoffbestimmung ist die nach *Kjeldahl.* Sie beruht darauf, daß der Stickstoff fast aller organischer Verbindungen durch Kochen mit konz. H_2SO_4 und einem Tropfen Quecksilber in Ammonsulfat übergeführt wird. Beim Destillieren mit KOH entweicht dann das Ammoniak und wird in H_2SO_4 von genau bekannter Konz. (meist $^1/_{10}$ normal) aufgefangen und so maßanalytisch bestimmt. Die Methode wird bei physiologischen Analysen (Harn, Nahrungsmittel) fast ausschließlich benutzt. Auch die Aufschließung mit einem Gemisch von konz. H_2SO_4 und konz. HNO_3 (*Neumann*sche Methode) wird namentlich in der physiologischen Analyse viel benutzt, besonders zur Bestimmung von Phosphor, Eisen, Calcium. Zur quantitativen Bestimmung der Halogene dienen die gleichen Methoden wie zur qualitativen Erkennung.

Eine direkte Bestimmungsmethode für Sauerstoff gibt es nicht; die Sauerstoffmenge ergibt sich aus der Differenz gegen 100%.

§ 3. Nehmen wir nun den Fall, wir hätten bei der Analyse einer Substanz die Prozentzahlen

$$\begin{aligned} C &= 40{,}00\,\% \\ H &= 6{,}67\,\% \\ O &= 53{,}33\,\% \\ \hline & 100{,}00\,\% \end{aligned}$$

gefunden. Wir wollen aus diesen Prozentzahlen die Verhältniszahlen der Atome C : H : O finden, d. h. wieviel Atome C, wieviel Atome H, wieviel Atome O das Molekül enthält. Da die Prozentzahlen das Produkt aus Zahl und Gewicht der Atome darstellen, müssen wir sie zu diesem Zweck durch die Atomgewichtszahlen dividieren. Dadurch erst bekommen wir für die Formel der Substanz brauchbare Werte. Atomgewicht von C ist = 12, von H = 1, von O = 16. Dividieren wir also, so erhalten wir ein Verhältnis

$$C : H : O = 3{,}33 : 6{,}67 : 3{,}33$$

d. h. ein Verhältnis, das sich durch die Formel

$$CH_2O$$

ausdrücken läßt; doch damit ist noch nicht die wirkliche Anzahl der Atome im Molekül gegeben, denn dieses Verhältnis wird auch ausgedrückt durch die Formeln, die das Vielfache der ersten sind:

$$C_2H_4O_2,\ C_{16}H_{32}O_{16}\ \text{usw.}$$

Solche Verbindungen, die ein gleiches Atomverhältnis, aber eine vielfache Molekulargröße haben, sind den andern polymer.

Die Elementaranalyse an sich ist also kein Mittel, um die wirkliche Zusammensetzung einer Substanz zu ermitteln. Man braucht noch eine andere Feststellung, um die Anzahl der Atome im Molekül: die Molekulargröße zu bestimmen. Dazu bestimmt man das Molekulargewicht, indem man die Substanz in gasförmigem Zustande wägt (Gasdichte- oder Dampfdichtebestimmung). Man findet dann das Gewicht des Gases, bezogen auf das gleiche Volum Wasserstoff, also das spezifische Gewicht des Gases.

Da nun alle Gase nach dem *Avogadro*schen Gesetz gleich viel Moleküle im gleichen Volumen enthalten, so folgt daraus, daß, wenn ein Liter eines Gases 30 mal soviel wiegt, wie ein Liter Wasserstoff, auch jedes Molekül dieses Gases 30 mal so viel wiegen muß, wie ein Molekül Wasserstoff. Das Atomgewicht des Wasserstoffes ist = 1, das Molekül Wasserstoff enthält zwei Atome, wiegt also „2". Also hat ein Gas, das 30 mal so viel wiegt, wie Wasserstoff, mithin die Gasdichte 30 hat, das Molekulargewicht 60. Hat man nun für diese Substanz vorher durch die Elementaranalyse die prozentualische Formel $(CH_2O)x$ gefunden, so ergibt sich für die Substanz die wirkliche Formel:

$$C_2H_4O_2, \text{denn } \begin{array}{r} C_2 = 24 \\ H_4 = 4 \\ O_2 = 32 \\ \hline 60. \end{array}$$

Andere Methoden der Molekulargewichtsbestimmung bei Körpern, die sich nicht vergasen lassen, bei denen Gasdichtebestimmungen also ausgeschlossen sind, beruhen auf den Lösungsgesetzen (vgl. Anorg. Ch.). Gleiche Anzahl von Molen in demselben Medium haben den gleichen osmotischen Druck. Man kann also durch direkte Messung dieses Wertes das Molekulargewicht finden. Meist aber benutzt man Größen, die ihrerseits Funktionen des osmotischen Druckes sind, aber leichter quantitativ zu messen. Solche sind z. B. die Messung der Erniedrigung des Gefrierpunktes von Lösungen (kryoskopische Methode); sie beruht darauf, daß eine gleiche Anzahl von Molekülen eines gelösten Stoffes in demselben Medium stets die gleiche Erniedrigung des Gefrierpunktes bewirkt; die gleiche Menge in Grammen also um so mehr, je kleiner ihre Molekulargröße ist. Man setzt also eine bekannte Menge zu, stellt den Gefrierpunkt fest und kann daraus das Molekulargewicht berechnen. Auf einem ganz analogen Verhalten beruht die Methode der Molekulargewichtsbestimmung durch Dampfdruckerniedrigung, die sich in einer Erhöhung des Siedepunktes dokumentiert. Die kryoskopische Methode wird auch vielfach zu physiologischen Zwecken in der Untersuchung von Körperflüssigkeiten (Blutserum, Harn) angewendet, um über die Konzentration der darin enthaltenen Stoffe gewisse Aufschlüsse zu erhalten.

Wir haben also die Möglichkeit, für die meisten Körper eine Formel aufstellen zu können, welche die Anzahl der einzelnen Atome im Molekül angibt, die sog. empirische (oder Brutto-)Formel. Doch das genügt noch nicht. Schon lange hat man Körper von gleicher empirischer Formel entdeckt, die trotzdem verschiedene chemische Natur besitzen. So haben z. B. der gewöhnliche Äthylalkohol und der Dimethyläther, völlig verschiedene Körper, beide die empirische Formel C_2H_6O.

Solche Körper, die bei gleicher empirischer Formel doch verschieden sind, heißen isomer.

Derartige Verschiedenheiten müssen also ihren Grund haben in Verschiedenheiten im Bau, in der Struktur des Moleküls.

§ 4. Der Kohlenstoff ist vierwertig, es kann sich also ein Kohlenstoffatom mit vier einwertigen Atomen verbinden, z. B.:

```
     H                 H
     |                 |
 H — C — H       Cl — C — Cl
     |                 |
     H                 Cl
  Methan           Chloroform
```

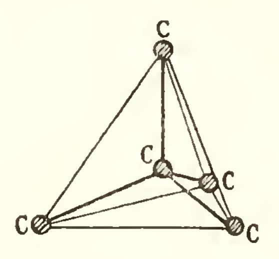
Die Vierwertigkeit des C gilt für unsere Betrachtungen fast durchgängig; nur in wenigen Fällen werden wir mit dem zweiwertigen C zu tun haben (§ 10). Außerdem aber gibt es hier wie bei vielen anderen Elementen Komplexverbindungen, in denen die übliche Schreibart nach den „Strichvalenzen" versagt (vgl. Anorg. Ch.) und die *Werner*sche Theorie mit der Koordinationszahl vorherrscht. Diese beträgt beim Kohlenstoff 3 oder 4; die erstere Koordinationszahl haben komplexe Carboniumverbindungen von Ionennatur; als einfachstes Modell kann man nach *Hantzsch* die Carbonsäuren hinstellen: $[RC^{O}_{O}]'$. In den meisten Fällen ist freilich die Koordinationszahl = 4, sie fällt mit der normalen Valenz zusammen, so daß die *Werner*schen Formeln sich nicht von den üblichen Strichvalenzformeln unterscheiden. Wir werden also mit diesen altvertrauten Symbolen fast durchweg auskommen. Wir müssen uns nur hier wie überall darüber klar sein, daß diese Valenzstriche nichts weiter als bequeme Schreibformen sind, über das Wesen der Atombindung gar nichts aussagen. Die Theorie der „homöopolaren" —C—C-Bindung ist noch im Werden. Die Oktett-Theorie (vgl. Anorg. Ch.) schreibt die Elektronenformel des Methans (8 Elektronen um das C):

```
    H
    ..
H : C : H
    ..
    H
```

In den normalen Valenzbindungen der offenen Ketten ist der Wirkungsbereich des C-Atoms ein regelmäßiges Tetraeder, in dessen Mitte das Atom selbst steht, daher eben die normale Vierwertigkeit (Diamantstruktur). (Abb. S. 8.)

Diese Vierwertigkeit des Kohlenstoffes ist ganz eigenartiger Natur. Wenn wir in der anorg. Ch. bei einem Element eine bestimmte Wertigkeitsstufe vorfinden, so ist diese meist auch mit einer bestimmten Neigung zur Bindung an positive resp. negative Elemente ver-

bunden. So ist das einwertige Chlor negativ geladen (vgl. Anorg. Ch., § 36), ebenso der zweiwertige Schwefel. Wechselt die Art der Valenz, d. h. wird Chlor oder Schwefel positiv, so wechselt auch die Wertigkeitsgröße (bei Chlor 6—7, bei Schwefel 6). Der Kohlenstoff ist fast das einzige Element, das in allen seinen wichtigen Verbindungen vierwertig ist, und dabei ganz gleichmäßig positiv oder negativ reagiert, Wasserstoff und Sauerstoff, Chlor und Metalle gegeneinander austauschen kann, ohne daß seine Valenz sich ändert. Hat man z. B. den einfachsten



Diamantkristall.

Kohlenwasserstoff CH_4, so kann man dessen Wasserstoffe (eines oder mehrere) ganz beliebig gegen andere positive oder negative Gruppen vertauschen und erhält z. B. CH_3Cl, CH_2O, $Zn(CH_3)_2$. Diese Neigung des Kohlenstoffes, mit allen möglichen anderen Atomen sich mit derselben Leichtigkeit zu binden, ist eine der Grundlagen der großen Mannigfaltigkeit der Kohlenstoffchemie. Es kommt aber noch ein anderer, viel wichtigerer Grund hinzu. Das C-Atom hat eine ausgesprochene Neigung, sich an andere C-Atome zu binden, so daß Stoffe mit mehreren C-Atomen entstehen. Diese Bindung erfolgt entweder in der Art, daß sich „offene Ketten" der Form — C — C — C . . . ausbilden, die geradlinig oder verzweigt sein können, z. B. $\mathrm{C - C}{<}{\mathrm{C - C} \atop \mathrm{C - C}}$; dabei können sehr lange Ketten entstehen; oder aber es bilden sich Ringe aus, in denen die C-Atome geschlossen gebunden sind, wie der Benzolring (§ 32).

Diese Fähigkeit des Kohlenstoffes, sich selbst zu

binden, ausgesprochen *homöopolare Bindungen* (Anorg. Ch., § 36) zu bevorzugen, ist die Grundlage für das Zustandekommen der unübersehbaren Mannigfaltigkeiten der organ. Chemie. Jede Reaktion, die an dem einfachen Kohlenwasserstoff CH_4 durchführbar ist, läßt sich ohne weiteres an *allen* anderen KW-Stoffen vollziehen; und häufig nicht nur einmal, sondern an *jedem* einzelnen C-Atom wiederholt, so der Eintritt von Cl, von O, von S, von OH usw. So bilden sich ganz bestimmte Formen von Reaktionen aus, die in der org. Ch. immer wiederkehren, das Gebiet trotz der übergroßen Anzahl von Einzelstoffen doch leicht übersichtlich machen (Näh. § 7ff.).

Die Bindung der C-Atome aneinander in verschiedener Art bildet aber auch die Grundlage für das überaus häufige Vorkommen von *Isomerien*. So kann z. B. die oben erwähnte Bruttoformel C_2H_6O folgenden Einzelbindungen entsprechen:

$$\begin{array}{ccccc} & H & & H & \\ & \cdot & & \cdot & \\ H\cdot & C & —O— & C & \cdot H \\ & \cdot & & \cdot & \\ & H & & H & \end{array} \qquad \text{und} \qquad \begin{array}{cccc} & H & H & \\ & \cdot & \cdot & \\ H\cdot & C & —C— & O—H \\ & \cdot & \cdot & \\ & H & H & \end{array}$$

Dimethyläther — Äthylalkohol

Im ersten Fall sind zwei CH_4-Moleküle dadurch verändert, daß von *jedem* ein H durch O ersetzt ist, der die beiden Reste aneinander bindet. Im anderen Fall haben wir schon eine Kohlenstoffkette von 2 C-Atomen, den KW-Stoff C_2H_6, in dem nun ein H durch — O — H ersetzt ist. Andere Formen von Isomerien werden wir noch kennenlernen.

Daraus folgt, daß man mit den Bruttoformeln nicht auskommt. Man muß *genau angeben*, wie die einzelnen Bindungen sich verteilen und gestalten. Man schreibt also in der org. Ch. grundsätzlich in den sog. **Strukturformeln,** aus denen sich das Wesentliche ergibt. Nur das, was nicht mißverstanden werden kann, zieht man zusammen, so z. B. die Bindungsformen CH_3 oder C_2H_5, die keinem Zweifel unterliegen: man schreibt also

in den sog. rationellen Formeln die beiden obenerwähnten Verbindungen als $CH_3 \cdot O \cdot CH_3$ resp. $C_2H_5 \cdot OH$.

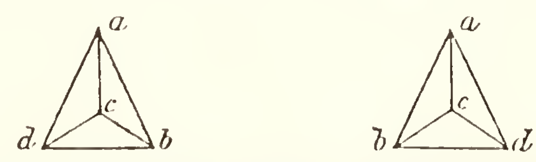
Diese Formeln haben vor den Bruttoformeln folgenden Vorzug: Sie bringen nicht nur die Zusammensetzung eines Körpers zum Ausdruck, sondern sie geben auch ein Bild für sein chemisches Verhalten. So sieht man z. B., daß die Strukturformel des Äthylalkohols die Hydroxylgruppe OH enthält. Mit dem Vorhandensein dieser Gruppe zeigt nun aber der Stoff eine große Reihe von Reaktionen, die für diese Gruppe charakteristisch sind (vgl. § 14). Alle diese Reaktionen zeigt aber der isomere Dimethyläther nicht. Während also beim Alkohol der Wasserstoff der Gruppe OH ganz anderer Natur ist, als die übrigen fünf H-Atome, sind sie beim Dimethyläther alle gleichwertig. Es wird also die Art, wie die Stoffe sich chemisch verhalten, immer z. T. bedingt sein durch ganz bestimmte, immer wiederkehrende „Gruppen“; und das Studium des typischen Verhaltens solcher Gruppen macht einen großen Teil der organischen Chemie aus.

Umgekehrt kann man aus der Prüfung ganz bestimmter Reaktionen der Substanzen Rückschlüsse ziehen auf bestimmte Gruppen, die sie enthalten, und darauf beruhen im Grunde alle z. T. recht mühseligen Verfahren, um die Struktur einer Verbindung aufzuklären: Es ist der Rückschluß vom chemischen Verhalten auf das Vorhandensein einzelner Atomgruppen im Molekül, deren Aneinanderreihung dann das Gesamtbild der Konstitution ergibt. Bei vielen komplizierten Stoffen, namentlich Naturprodukten, ist dies aber noch nicht völlig gelungen.

§ 5. Es hat sich jedoch gezeigt, daß auch Körper von gleicher Struktur unter Umständen verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften haben, daß also auch die Strukturformeln nicht zur Erklärung aller Unterschiede zwischen organischen Verbindungen ausreichen. Schon *Pasteur* fand in den vier verschiedenen Weinsäuren Körper von nachweislich gleicher Struktur und verschiedenen Eigenschaften. Es haben nämlich zwei dieser Weinsäuren die Eigenschaft, die Ebene des polarisierten Lichtes um einen gewissen Betrag zu drehen,

und zwar jede um den gleichen Betrag nach rechts bzw. nach links. Die beiden anderen Weinsäuren zeigen diese Erscheinung nicht, doch läßt sich die eine von ihnen in zwei Bestandteile teilen, die sich als die erst erwähnten **„optisch aktiven“** Weinsäuren erweisen. Die letzte Weinsäure endlich ist weder optisch aktiv, noch läßt sie sich mit irgendwelchen Mitteln in optisch aktive Komponenten spalten. — Derartige Fälle sind jetzt sehr zahlreich bekannt.

Da man zu ihrer Erklärung die gegenseitige Bindung der Atome — die ja bei allen die gleiche ist — nicht mehr heranziehen kann, führt man die Unterschiede auf die räumliche Lagerung der Atome zurück. *Van'tHoff* und *le Bel* stellten gleichzeitig die sog. stereochemische Theorie auf. Nach S. 7 liegen die Valenzen eines Kohlenstoffatoms in den Richtungen der Achsen eines regelmäßigen Tetraeders, in dessen Zentrum das Kohlenstoffatom selbst sich befindet. Dies ist die gleichmäßigste Art der Verteilung der Valenzrichtungen im Raume, denn jede von diesen bildet mit jeder der drei andern den gleichen Winkel. Alle optisch aktiven Körper enthalten nun mindestens ein Atom, welches mit vier verschiedenen Atomen oder Atomgruppen verbunden ist. Durch ein Molekül, welches ein solches **„asymmetrisches Atom“** enthält, kann man keine Symmetrieebene legen; während dies stets möglich ist, wenn zwei oder mehr der vier Valenzen durch gleiche Atome oder Radikale abgesättigt sind. Bei Verbindungen mit asymmetrischem Kohlenstoffatom ist also die Reihenfolge der vier Atome am Kohlenstoffatom nicht gleichgültig, vielmehr lassen sich zwei Formeln aufstellen, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten und nicht zur Deckung bringen lassen.



Die Verbindungen, denen diese Formeln entsprechen, sind „stereomer“, sie sind chemisch identisch, drehen aber die Ebene des polarisierten Lichtes

in entgegengesetzten Richtungen. Man bezeichnet diese Stoffe als die „d“-, resp. „l“-Form (dextrogyr resp. laevogyr). Dabei ist aber folgendes zu beachten: es kommt sehr häufig vor, daß die effektive Drehung wechselt, wenn man von einem Körper zu einem nahe verwandten übergeht, bisweilen schon bei der Salzbildung (milchsaures Zink dreht umgekehrt wie die freie Säure). Wichtig aber ist für die Zuschreibung zur Links- oder Rechtsreihe die effektive **Konfiguration** an dem entscheidenden C-Atom; nicht die effektive Drehung. So gehören z. B. alle natürlichen Aminosäuren (der Eiweißkörper) zur Linksreihe. Um dies zu bezeichnen, schreibt man jetzt die konfigurative Reihe mit d- oder l-, und die effektive Drehung als + (rechts) oder — (links). Als „Normalsubstanz“ haben *Wohl* und *Freudenberg* den Glycerinaldehyd gewählt, der zwei stereomere Formen hat, mit folgender Konfiguration:

l(—)-Glycerinaldehyd	d(+)-Glycerinaldehyd
CHO	CHO
HO · C · H	H · C · OH
CH_2OH	CH_2OH

So ist die rechtsdrehende (früher d-)Milchsäure jetzt zur l(+)-Milchsäure geworden, weil sie die Konfiguration des l-Glycerinaldehyds hat (I), während die linksdrehende Milchsäure (II) nun d(—)-Milchsäure heißt:

I	II
COOH	COOH
HO · C · H	H · C · OH
CH_3	CH_3
l(+)-M.	d(—)-M.

Bei Stoffen mit einem asymmetrischen C gibt es nur zwei Stereomere, die sich nur durch die verschiedene Drehung unterscheiden, z. B. bei der Milchsäure (§ 59). Dagegen finden sich bei Stoffen mit zwei asymmetrischen C, wie bei der Weinsäure (§ 63), noch weitere

Formen, und häufig eine inaktive Form, bei der die Anordnung an einem C-Atom der an dem anderen entgegengesetzt ist, also die Aktivität des Moleküls aufhebt.

Mit der Zahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome steigt sehr rasch die Zahl der Stereomeren: Bei mehr als einem asymmetrischen Atom sind nämlich auch verschiedene Verbindungen möglich, deren Formeln sich nicht mehr wie Bild und Spiegelbild verhalten, diese unterscheiden sich dann nicht nur in optischer Hinsicht, sondern auch in ihren andern physikalischen, z. T. auch chemischen Eigenschaften. So kennt man z. B. eine ganze Anzahl von untereinander verschiedenen Zuckern von gleicher Konstitution, deren Formeln sich nur durch verschiedene räumliche Anordnung, durch ihre Konfiguration, unterscheiden.

Die Zuteilung zur d- resp. l-Reihe wird dann häufig willkürlich; es sind dafür neuerdings bestimmte Regeln aufgestellt worden, jedenfalls ist auch hier die wirkliche Drehung ohne Belang. So gehört die natürliche linksdrehende Fructose zur d-Reihe.

Das asymmetrische Atom braucht nicht immer ein Kohlenstoffatom zu sein. So hat man z. B. optisch aktive Verbindungen dargestellt, die ein asymmetrisches Schwefel- bzw. Selen- oder Zinnatom enthalten. Auch vom fünfwertigen Stickstoff sind optisch aktive Abkömmlinge bekannt. Es muß auch nicht immer ein asymmetrisches Atom sein. Die moderne Theorie hat auch Fälle genug aufgedeckt, wo sich räumliche Asymmetrien im Gesamtbereich des Moleküls ausbilden können, so daß Stereomere auftreten, so bei Ringen u. dgl., jedoch können wir darauf nicht eingehen.

Eine andere sehr wichtige Art der Stereomerie beruht auf folgender Ursache: Man kennt eine große Anzahl organischer Verbindungen, in denen man Kohlenstoffatome annehmen muß, die sich gegenseitig mit mehr als einer Valenz binden. So entstehen die sog. doppelten oder Äthylen- und die dreifachen oder Acetylenbindungen (s. § 23). Als Konsequenz der Tetraedertheorie stellt man sich bildmäßig vor, daß zwei einfach miteinander verbundene Kohlenstoffatomsysteme sich mit einer Spitze berühren, während doppelt gebundene mit einer Kante, dreifach gebundene mit einer ganzen Fläche aneinander geheftet sind.

Man nimmt nun ferner an, daß bei einfacher Bindung die Tetraeder um ihre gemeinsame Achse rotieren; bei doppelter Bindung (Kantenbindung) ist dies natürlich nicht mehr möglich. Man sieht nun leicht ein, daß nach Aufhören der Rotation (durch Doppelbindung) sich zwei Stellungen fixieren können,

$$\begin{array}{c} a - C - b \\ \| \\ b - C - a \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} a - C - b \\ \| \\ a - C - b \end{array}$$

Die erstere ist die „**trans**"-Form, die letztere die „**cis**"-Form. Die beiden Verbindungen, die diesen Stellungen entsprechen, sind ebenfalls stereomer. Löst man die doppelte Bindung, so tritt Rotation ein, die Verschiedenheit der Stellungen verschwindet: Beide Stereomeren geben nach Aufhebung der Doppelbindung dasselbe Produkt (§ 66). Ganz ähnliche Stereomerien finden sich bei Körpern, die an Stickstoff doppelt gebundene Gruppen enthalten.

Diese Art der Fixierung bestimmter Stellungen der Atomgruppen ist aber nicht auf die Doppelbindungen beschränkt, sondern findet sich auch sonst, wo starre Formationen verschiedener Art sich ausbilden können, besonders bei Ringen, besonders wenn nicht alle Atomgruppen in einer Ebene liegen.

§ 6. Bezeichnungsweise. Die gebräuchliche Nomenklatur der organischen Chemie beruht in der Aneinanderreihung historisch entwickelter Gruppennamen; meist setzt man die Bezeichnung der charakteristischen Gruppe an den Namen des Alkylrestes heran; z. B. Methyl-alkohol, Propyl-amin, Benzyl-cyanid; ist das Alkyl seinerseits wieder mit besonderen Gruppen versehen, so treten diese vor das Alkyl, z. B. Chlor-isopropyl-amin usw. Bei längeren C-Ketten wird es natürlich noch nötig, die Stellung der einzelnen Gruppen durch Zahlen oder Buchstaben zu kennzeichnen. Trotz alledem ist die Nomenklatur komplizierter Verbindungen sehr unübersichtlich geworden. Infolgedessen hat man für die Registrierung eine internationale offizielle Nomenklatur eingeführt, deren Prinzip folgendes ist: An den unveränderten Stammnamen des Kohlenwasserstoffes, der sämtlichen

C-Atomen der Substanz entsprechen würde, werden ganz bestimmte Suffixe angehängt, mit Angabe des C-Atoms, an dem die betr. Gruppen haften, wobei des letzte 1 genannt wird. Solche Suffixe sind z. B. „ol" für Hydroxyl, „al" für Aldehyd, „on" für Keton, „säure" für Carboxyl usw., „di" heißt zweimal dieselbe Gruppe. Es wäre also z. B. Milchsäure

$$CH_3 \cdot CHOH \cdot COOH$$

nach der „o. N." Propanol(2)säure(1); Weinsäure

$$\begin{matrix} CHOH \cdot COOH \\ \vdots \\ CHOH \cdot COOH \end{matrix} = \text{Butandioldisäure.}$$

Die Kohlenwasserstoffe mit Doppelbindung heißen Äthen usw.; die mit dreifacher Äthin. Auf die weiteren Details kann nicht eingegangen werden.

Allgemeiner Teil

§ 7. Die Stoffe der organischen Chemie leiten sich zum großen Teil von einem Grundstoff her, dem **Methan** oder Grubengas CH_4, und heißen Körper der **aliphatischen** oder **Fettreihe.** Diese Substanzen enthalten die C-Atome in offenen Ketten aneinander gebunden.

Andere aber gehen zurück auf Gebilde, in denen eine Reihe von C-Atomen sich zu einem Ringe zusammengeschlossen haben. Diese Stoffe gehören also der cyclischen Reihe an. Werden die Ringe nur von C-Atomen gebildet, wie beim Benzol C_6H_6, so spricht man von isocyclischen oder carbocyclischen Kernen; tritt in den Ring ein Stickstoff od. dgl. ein, so nennt man die Ringe heterocyclisch (§ 32).

Da die gewaltige Mannigfaltigkeit der Stoffe in der Hauptsache darauf beruht, daß eben sehr viele C-Atome und in verschiedener gegenseitiger Bindung vorhanden sein können, so ist die org. Ch. viel einfacher und übersichtlicher als sie auf den ersten Blick erscheint. Es kommen immer wieder dieselben „typischen" Reaktionen vor; und die überwiegende Mehrzahl von ihnen folgt fünf einfachen Grundgesetzen, und diese sind: Substitution, Oxydation, Reduktion, Addition, Subtraktion.

1. **Substitution** ist der wechselseitige Austausch gleichwertiger Atome oder Atomgruppen, sog. Radikale[1]). Das einwertige Wasserstoffatom kann er-

[1]) Unter Radikal verstehen wir eine Atomgruppe, die noch eine oder mehrere Valenzen frei hat und durch diese Valenzen wie ein einfaches Atom sich mit anderen Radikalen oder Atomen verbindet. So ist z. B. das Radikal —O · H, das Hydroxyl, einwertig, indem der zweiwertige Sauerstoff noch eine Valenz

setzt werden durch das gleichfalls einwertige Chlor-, Natrium-, Silberatom, durch das einwertige Radikal —NH_2, —OH usw.; aber auch Kohlenwasserstoffradikale wie CH_3—, C_6H_5— usw.; das zweiwertige Sauerstoffatom durch das gleichfalls zweiwertige Schwefelatom oder zwei einwertige usw. usw.

2. **Oxydation** ist die Entziehung von Wasserstoff oder Zuführung von Sauerstoff.

3. **Reduktion** ist umgekehrt: Zuführung von Wasserstoff oder Entziehung von Sauerstoff. Präziser bezeichnet man die Zufuhr von Wasserstoff als Hydrierung, die Entziehung von Wasserstoff als Dehydrierung.

4. Unter **Addition** kann man mehrere verwandte Reaktionen zusammenfassen:

a) Die eigentliche Addition von Atomen an ein Molekül kann natürlich nur dann erfolgen, wenn dieses Molekül ungesättigt ist, d. h. doppelte Bindungen enthält. Denn an ein gesättigtes Molekül kann man nichts mehr anfügen. Dagegen löst man doppelte Bindungen häufig durch Addition namentlich von Wasser und den Halogenen (Cl, Br, J), z. B. beim Äthylen:

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array} + \begin{array}{c} Br \\ | \\ Br \end{array} = \begin{array}{c} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br. \end{array}$$

b) Viel wichtiger ist die Addition unter Sprengung des Moleküls, die **Hydrolyse.** Sie beruht auf einer **Einführung von Wasser,** meist unter Bildung von mindestens zwei neuen Produkten, den hydrolytischen Spaltprodukten. Durch Prozesse dieser Art werden kompliziertere Stoffe unter Aufnahme der Elemente des Wassers in einfachere aufgespalten. Es geschieht dies durch Erhitzen mit Wasser oder verdünnten Säuren, resp. Alkalien, die energischer wirken, sowie durch

frei hat, so ist ferner —N : H_2, die sog. Aminogruppe, einwertig, dagegen = N · H, die Iminogruppe, natürlich zweiwertig usw. Radikale sind entweder gar nicht oder sehr labil in freiem Zustande zu fassen. Am bekanntesten ist das freie Triphenylmethyl $(C_6H_5)_3C$ . . .

Wirkung von Fermenten (s. § 106). Solche Vorgänge spielen bei der Spaltung von Stärke und von Eiweißkörpern eine wichtige Rolle. Der einfachste Fall einer hydrolytischen Spaltung ist die Verseifung eines Säureesters, der dabei in Säure und Alkohol zerfällt.

$$\underset{\text{Essigsäureäthylester}}{CH_3COO \cdot C_2H_5 + H_2O}$$
$$= \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3CO[OH]} + \underset{\text{Äthylalkohol.}}{C_2H_5O[H]}$$

Bei ringförmigen Körpern, z. B. Säureanhydriden, kann die Verseifung auch ohne Sprengung des Moleküls vor sich gehen, d. h. das Verseifungsprodukt sind nicht zwei, sondern ein Körper. Hierbei wird nur der Ring gesprengt.

$$\underset{\text{Bernsteinsäureanhydrid}}{\begin{matrix} CH_2 \cdot CO \\ | \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix} \!\!> O} + H_2O = \underset{\text{Bernsteinsäure.}}{\begin{matrix} CH_2 \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{matrix}}$$

Indessen können auch kompliziertere Spaltprozesse mit der Aufspaltung eines Ringes in mehrere Bruchstücke einhergehen.

5. **Subtraktion** ist wieder die Umkehrung der Addition. Auch hier gibt es zwei Unterabteilungen:

a) Die eigentliche Subtraktion innerhalb des Moleküls führt fast stets zu ungesättigten Verbindungen, da sie ja der Addition reziprok ist, die nur bei ungesättigten Verbindungen ausführbar ist.

$$\underset{\text{Äthylalkohol}}{CH_3 \cdot CH_2OH} - H_2O = \underset{\text{Äthylen.}}{CH_2 : CH_2}$$

Doch gibt es auch Fälle einfacher Abspaltung ohne Bildung ungesättigter Verbindungen. Z. B. läßt sich aus manchen Carbonsäuren einfach CO_2 abspalten, $X \cdot COOH = XH + CO_2$.

b) Auch hier ist die der hydrolytischen Spaltung reziproke Reaktion, die **Kondensation**, viel wichtiger. Sie vereinigt mehrere Moleküle zu einem einzigen, meist unter Wasseraustritt. Einfachste Fälle:

$$\underset{\text{Methanol}}{CH_3OH + CH_3OH} = \underset{\text{Methyläther}}{CH_3 \cdot O \cdot CH_3} + H_2O$$
$$\underset{\text{Anilin}}{C_6H_5NH_2} + \underset{\text{Essigsäure}}{HOOC \cdot CH_3} = \underset{\text{Acetanilid}}{C_6H_5NH \cdot CO \cdot CH_3} + H_2O$$

Die Kondensation kann auch innerhalb des Moleküls stattfinden, dann tritt eine Ringbildung auf.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} - H_2O = C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > O$$

Phthalsäure Phthalsäureanhydrid.

Ringbildungen können aber auch unter Zusammentritt mehrerer Moleküle erfolgen; so z. B. die Chinolinsynthese, § 104.

§ 8. Wir wollen nun an der Hand der so gewonnenen Gesetze den Aufbau und den Zusammenhang der organischen Chemie verfolgen und wenden uns zunächst zu den Verbindungen, die man als

Aliphatische[1] oder **acyclische Reihe**

bezeichnet.

Einfache Substitutionsprodukte des Methans

Das Methan (CH_4) hat vier gleichartige Wasserstoffatome, die alle nach der Reihe substituierbar sind. Nehmen wir nun vorläufig den Komplex, das Radikal CH_3 (Methyl) als unangreifbar an, so haben wir einen Körper von der Formel $CH_3 \cdot H$, den Methylwasserstoff. Wenn wir in dieser Formel dieses einzelstehende H-Atom durch Cl ersetzen, so bekommen wir CH_3Cl, Methylchlorid oder Chlormethan[2]). Ebenso könnten wir dann andere einwertige Radikale einführen. In der Tat kann man durch die Einwirkung der Halogene, speziell Chlor, auf Methan die entsprechenden Haloide des Methans erhalten, während es sonst gegen alle Eingriffe Widerstand leistet oder ganz zerstört wird. Ins-

---

[1]) Der historische Name, gleich Verbindungen der Fettreihe.

[2]) Das Wort „chlorid“ deutet in der organischen Chemie stets auf Addition, daher Methylchlorid: Methyl $CH_3 + Cl$, dagegen Chlormethan, d. h. Substitutionsprodukt des Methans, analog Methylamin oder Aminomethan, CH_3NH_2 usw.

besondere ist zu beachten, daß es meist nicht möglich ist, gesättigte KW-Stoffe und ihre Abkömmlinge direkt zu oxydieren, ohne daß der Kohlenstoff ganz zu CO_2 oxydiert wird. Es ist also nicht möglich, etwa aus $CH_3 \cdot Cl$ direkt $CH_2 < {OH \atop Cl}$ usw. zu bekommen. Nur in Ausnahmefällen lassen sich KW-Stoffe direkt oxydieren (§ 38). Die einzige Quelle also für Synthesen aus dem Methan bilden die Haloide, z. B.:

$$CH_3H + Cl_2 = CH_3Cl + HCl.$$

Aus dem Methylchlorid muß man also theoretisch die ganze aliphatische Reihe entwickeln. Man könnte auch experimentell aus dem Methan auf diese Weise sämtliche Verbindungen darstellen. Dazu gehört vor allem, daß es möglich sein muß, **neue Kohlenstoffatome** in das Methan einzuführen, da ja die meisten Verbindungen mehr als ein C-Atom enthalten.

§ 9. Das geht nun bei der Neigung des C-Atoms, sich selbst zu binden, ziemlich leicht. Man kann zunächst in dem Methylchlorid CH_3Cl das einwertige Atom Cl durch das einwertige Radikal Methyl ersetzen. Dadurch erhält man einen neuen Kohlenwasserstoff: das **Äthan** $CH_3 \cdot CH_3 = C_2H_6$, das nun wiederum mit Chlor das **Äthylchlorid** C_2H_5Cl liefert.

Damit ist die Möglichkeit gegeben, immer neue Kohlenwasserstoffreste aneinander zu ketten, und man erhält so eine theoretisch unbegrenzte Reihe von Körpern von der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2}. Diese Körper unterscheiden sich immer um je CH_2.

Eine solche Reihe von Verbindungen nennt man eine homologe Reihe. Die homologen Reihen sind sehr wichtig, weil sie das Gebiet der organischen Chemie leicht übersichtlich machen. Denn die Stoffe, die einer homologen Reihe angehören, haben im allgemeinen sehr ähnliche chemische Eigenschaften; und soweit diese sich ändern (F. usw.), geschieht es fast stets gesetzmäßig.

Die Reihe C_nH_{2n+2} ist die homologe Reihe der Grenzkohlenwasserstoffe (**Alkane** oder **Paraffine**[1])). Alle geben mit Chlor Chloride von der Formel $C_nH_{2n+1}Cl$.

Da sich nun alle diese Körper sehr gleichartig verhalten, so hat man dem Typus dieses Kohlenwasserstoffrestes C_nH_{2n+1} den Namen **Alkyl** gegeben und schreibt einfach R (Radikal), wenn es nicht darauf ankommt, welcher Kohlenwasserstoff in Frage kommt. Will man also ganz allgemein ein Alkylchlorid bezeichnen, so schreibt man RCl.

Alle Alkylchloride, Jodide usw. haben nun folgende Eigenschaften. Sie geben:

Mit **Wasser** (oder wasserübertragenden Substanzen, z. B. verdünnten Alkalien): **Alkohole.**

$$RCl + H_2O = ROH + HCl.$$

Mit KSH die den Alkoholen entsprechenden Thioalkohole oder Mercaptane, $CH_3Cl + KSH = CH_3SH + KCl$, die sich von den Alkoholen durch Ersatz des O-Atomes durch S unterscheiden.

Mit **Ammoniak:** die **Amine.**

$$RCl + NH_3 = RNH_2 + HCl.$$

Mit Cyankalium: die Alkylcyanide oder Nitrile.

$$RCl + KCN = RCN + KCl.$$

Da diese Reaktion ein neues C einführt, so ist sie eine Methode des Aufbaus längerer Ketten, der Kernsynthese.

§ 10. Amine. Die Alkylamine leiten sich entweder von den Grenzkohlenwasserstoffen resp. deren Haloiden ab durch Ersatz des Cl durch NH_2:

$$RCl + NH_3 = RNH_2 + HCl$$

oder vom Ammoniak durch Ersatz eines H durch Alkyl, was auf dasselbe herauskommt. Sie entstehen demgemäß aus Alkylhaloid und Ammoniak.

Durch salpetrige Säure gehen sie in die Alkohole über: $RNH_2 + NOOH = ROH + H_2O + N_2$. Mit

[1]) Von parum affinis, wenig verwandt, weil sie wenig reaktionsfähig sind.

Chloroform und Kalilauge geben sie die übelriechenden Isonitrile, die sich vom zweiwertigen C ableiten und die Formel R — N : C haben.

§ 11. **Cyanide.** Die Cyanide oder Nitrile leiten sich vom Alkylchlorid durch Ersatz des Cl durch CN ab.

$$RCl + KCN = RCN + KCl.$$

Sie sind leicht in die **Carbonsäuren** überführbar, indem sie durch Wasseraufnahme zunächst in die Säureamide, dann in die Säuren selbst übergehen.

$$\underset{\text{Cyanid}}{RC \vdots N} + H_2O = \underset{\text{Säureamid}}{RC\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown NH_2\end{matrix}}$$

$$\underset{\text{(Verseifung)}}{RC\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown NH_2\end{matrix}} + H_2O = \underset{\text{Säure.}}{RC\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix}} + NH_3$$

Man nennt nun diese Körperklasse entweder nach den Kohlenwasserstoffen mit der Endung „cyanid“ z. B. „Methyl-“, „Äthyl-“, „Butylcyanid“, oder mit der Endung „Nitril“ nach den Säuren, in die sie übergehen. So ist Propylcyanid, C_3H_7CN, das beim Verseifen in Buttersäure C_3H_7COOH übergeht, dasselbe wie Butyronitril. Methylcyanid CH_3CN, das Essigsäure gibt, ist Acetonitril. Blausäure HCN, die beim Verseifen in Ameisensäure HCOOH übergeht, ist also deren Nitril, und das Cyangas $(CN)_2$ das Nitril der Oxalsäure $(COOH)_2$, da immer einfach dem CN des Nitrils das COOH der zugehörigen Säure entspricht. Durch Umkehrung der Reaktion sind die Nitrile mittels Wasserabspaltung aus den Säureamiden darstellbar.

§ 12. **Alkohole.** Die Alkohole sind charakterisiert durch die allen zukommende Gruppe — OH[1]). Alle Al-

[1]) Es muß nachdrücklich darauf hingewiesen werden, daß diese alkoholische Hydroxylgruppe nichts zu tun hat mit dem OH′-Ion der basischen Stoffe, wie es auch bei organischen Stoffen vorkommt. Die Körper mit alkoholischem Hydroxyl sind praktisch nicht elektrolytisch dissoziiert, keine Basen; die —O—H-Gruppe strukturchemisch fest gebunden. Im Gegenteil

kohole enthalten dieses Radikal —OH, und jeder Körper, der die Gruppe —OH enthält, ist im weitesten Sinne ein Alkohol. Da wir jetzt nur von Körpern mit einem Substituenten, von den Monoderivaten der Grenzkohlenwasserstoffe sprechen, so können wir den Alkoholen, die jetzt besprochen werden sollen, die allgemeine Formel $C_nH_{2n+1}OH$ oder einfach ROH geben. Wir nennen sie **einwertige Alkohole,** da sie die charakteristische Gruppe OH nur einmal enthalten. Nehmen wir nun z. B. den gewöhnlichen Alkohol von der Formel C_2H_5OH, so ist dessen Konstitutionsformel: $CH_3 \cdot CH_2OH$.

§ 13. In diesem Alkohol ist also ein Alkylrest (in diesem Falle CH_3) mit der Gruppe CH_2OH verbunden. Nun können wir aber für dieses Alkyl jeden beliebigen Wert C_nH_{2n+1}, z. B. C_2H_5, C_4H_9, $C_{18}H_{37}$ usw. einsetzen; wir bekommen stets Alkohole von demselben Typus, Alkohole mit der charakteristischen Gruppe CH_2OH, Alkohole von der Formel RCH_2OH. Diese nennt man **primäre Alkohole.**

Betrachten wir nun einen Kohlenwasserstoff von der Formel C_3H_8 (das Propan). Für diesen ist nur eine Konstitutionsformel möglich:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_3,$$

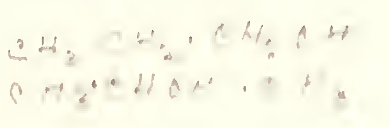
d. h. ein Methan, in dem zwei Wasserstoffe durch zwei Methyle ersetzt sind. Wir wollen aus diesem Kohlenwasserstoff den entsprechenden Alkohol darstellen, ersetzen also mit Hilfe des Jodids ein H durch OH. Es ist nun leicht einzusehen, daß hier zwei Möglichkeiten für diese Substitution vorliegen. Ersetzen wir in einer der beiden Methylgruppen ein H durch OH, so erhalten wir einen Alkohol von der Formel

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH \text{ oder } C_2H_5 \cdot CH_2OH,$$

also einen Alkohol von uns bereits bekanntem Typus,

---

können die Alkohole als schwache Säuren erscheinen, denn es ist das H der OH-Gruppe häufig durch Metall ersetzbar, wenn man z. B. Natrium in Alkohol auflöst; sie reagieren dann in einer ionogenen Komplexform [RO]'Na˙.





einen primären Alkohol, den gewöhnlichen oder Normal-Propylalkohol.

Anders, wenn wir in der CH_2-Gruppe substituieren: dann erhalten wir einen Alkohol von der Formel

$$CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_3 \text{ oder } (CH_3)_2CHOH.$$

Dieser Alkohol, welcher also dem ersten isomer ist, der sog. Isopropylalkohol, stellt einen uns noch nicht bekannten Typus dar, den der **sekundären Alkohole** von der allgemeinen Formel

$$\begin{matrix} R \\ R'[1] \end{matrix} > CHOH.$$

Es gibt nun auch Alkohole von der allgemeinenFormel

$$\begin{matrix} R \\ R \\ R \end{matrix} > C \cdot OH.$$

Diese bezeichnet man als **tertiäre Alkohole.**

§ 14. Für alle einwertigen Alkohole gelten nun folgende Gesetze:

1. Sie sind darstellbar aus den Monohaloiden der Grenzkohlenwasserstoffe durch Einwirkung freier Hydroxylionen, also von Wasser oder schwachen Basen, z. B. Alkalicarbonaten: Einfache Substitution des J gegen OH: $RJ + H_2O \rightleftarrows R \cdot OH + HJ$. Diese Reaktion ist reversibel, die Alkohole sind durch Erhitzen mit Jodwasserstoff wieder in die ihnen entsprechenden Jodide der Grenzkohlenwasserstoffe zurückzuverwandeln.

3. Sie entstehen aus den Aminen durch salpetrige Säure: $RNH_2 + NOOH = ROH + H_2O + N_2$ (§ 10).

4. Zwei Moleküle eines Alkohols oder zweier verschiedener Alkohole geben durch Kondensation (Wasserabspaltung) die einfachen bzw. gemischten **Äther,** die als Anhydride der Alkohole aufzufassen sind:

$$ROH + ROH = R - O - R + H_2O$$

oder

$$ROH + R'OH = R - O - R' + H_2O.$$

[1]) Um anzudeuten, daß die in einem System vorkommenden Radikale R auch verschieden sein können, bezeichnet man sie mit R, R' usw.

Auch diese Reaktion ist natürlich umkehrbar, indem die Äther durch Hydrolyse in Alkohole zerlegt werden:

$$R - O - R + H_2O = 2ROH$$

oder

$$R - O - R' + H_2O = ROH + R'OH.$$

5. Auch aus einem Molekül Alkohol kann ein Molekül Wasser abgespalten werden; dabei entstehen ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2OH \end{array} = \begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array} + H_2O$$

Alkohol — Äthylen.

6. Sie kondensieren sich mit Säuren, sowohl anorganischen wie organischen, zu **Estern**, die gewissermaßen Salze der Säuren mit den Alkylresten darstellen, nur daß sie nicht elektrolytisch dissoziiert sind (s. Anm. S. 21).

$$NO_2OH + ROH = NO_2OR + H_2O$$

Salpetersäure, Alkohol, Salpetersäure-Ester

$$CH_3COOH + ROH = CH_3COOR + H_2O$$

Essigsäure, Essigsäure-Ester.

Zweibasische Säuren, z. B. Schwefelsäure, können sich mit einem oder zwei Molekülen Alkohol kondensieren[1]), wobei Estersäuren oder neutrale Ester entstehen:

$$SO_2 < \begin{array}{c} OH \\ OH \end{array} + ROH = SO_2 < \begin{array}{c} OR \\ OH \end{array} + H_2O$$

Schwefelsäure, Alkohol, Alkylschwefelsäure

$$SO_2 < \begin{array}{c} OH \\ OH \end{array} + 2ROH = SO_2 < \begin{array}{c} OR \\ OR \end{array} + 2H_2O$$

Schwefelsäurealkylester.

Auch diese letztere Reaktion ist umkehrbar; und diesen Prozeß, die Spaltung der Säureester in Alkohol und Säure, nennt man **Verseifung** im engeren Sinne.

---

[1]) Formal wie bei anorganischen Salzen. So gibt Schwefelsäure mit Kaliumhydroxyd zwei Verbindungen:

$KHSO_4$ saures Kaliumsulfat,
K_2SO_4 neutrales Kaliumsulfat.

§ 15. Dies sind die Reaktionen aller einwertigen Alkohole[1]). Sehr wichtig sind nun die Reaktionen, in denen sich die primären von den sekundären, diese wieder von den tertiären Alkoholen unterscheiden. Diese beruhen auf ihrem verschiedenen Verhalten bei der **Oxydation,** besser gesagt, der Dehydrierung. Entziehen wir einem primären Alkohol (allgemeine Formel RCH_2OH) zwei H,

$$R \cdot CH_2OH - H_2 = R \cdot C\!\!\left\langle{}^{O}_{H}\right.$$

so entstehen zunächst Körper mit der charakteristischen Gruppe

$$-C\!\!\left\langle{}^{O}_{H}\right.$$ Aldehyd

also der allgemeinen Formel R · CHO.

Diese Körper nennt man Aldehyde[2]). Jeder Körper, der die Gruppe CHO enthält, ist ein Aldehyd. Die **Aldehyde** sind also die ersten Oxydationsprodukte **primärer** Alkohole. Doch hiermit ist die Reaktion noch nicht zu Ende. Die Aldehyde sind sehr leicht weiter zu oxydieren. Durch Ersatz des H der Aldehydgruppe gegen OH werden sie zu Körpern von der Formel $R \cdot C\!\!\left\langle{}^{O}_{OH}\right.$. Der Verlauf dieser Reaktion ist meist so, daß ein Hydrat des Aldehyds dehydriert wird

$$RCHO \xrightarrow{+H_2O} RCH\!\left\langle{}^{OH}_{OH}\right. \xrightarrow{-H_2} RC\!\!\left\langle{}^{O}_{OH}\right.$$

Diese Körper nennen wir **Carbonsäuren** oder einfach Säuren.

Jede Verbindung, welche die Gruppe — COOH (Carboxylgruppe) enthält, ist eine Carbonsäure.

---

[1]) Es gibt davon einige, hier zu übergehende Ausnahmen; z. B. sind von tertiären Alkoholen keine Äther bekannt.

[2]) Zusammengezogen aus Alkohol dehydrogenatus.

Mit dieser Stufe ist die Oxydation beendigt, eine weitere Oxydation ist nur dann möglich, wenn das Molekül zersprengt wird (vgl. § 8).

§ 16. Dehydrieren wir in derselben Weise einen **sekundären Alkohol** von der allgemeinen Formel

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R'} > CHOH,$$

so erhalten wir einen Körper von der allgemeinen Formel

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R} > CO \text{ oder } \mathbf{R - CO - R'}.$$

Diese Körper nennen wir **Ketone.** Jede Verbindung, die diese charakteristische Gruppe —CO— enthält, ist ein Keton. Eine weitere Oxydation ist hier ohne Sprengung des Moleküls nicht mehr möglich, da ja die Ketongruppe (Carbonylgruppe) kein H-Atom mehr trägt.

Tertiäre Alkohole von der allgemeinen Formel $(R)_3C \cdot OH$ sind überhaupt ohne Sprengung des Moleküls nicht zu oxydieren.

§ 17. Aldehyde. Die Aldehyde sind Zwischenglieder zwischen den primären Alkoholen und den Carbonsäuren. Dem entsprechen auch ihre Reaktionen:

Sie werden dargestellt:

1. durch Oxydation **primärer** Alkohole, z. B. durch Luftsauerstoff an Kontakten,
2. durch Reduktion der Carbonsäuren resp. ihrer Kalksalze mit ameisensaurem Kalk:

$$R \cdot COOca + HCOOca^{1)} = RC\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{smallmatrix} + \underset{\text{Kohlens. Kalk.}}{CaCO_3}$$

Man nennt die Aldehyde nach den zugehörigen Säuren, z. B. Acetaldehyd CH_3 CHO.

Ihre Eigenschaften sind folgende:

1. Da sie sehr leicht zu Säuren oxydiert werden können, wirken sie selbst stark reduzierend, sie redu-

[1]) ca. = ½ Ca.

zieren z. B. Silbersalze zu metallischem Silber (Silberspiegel).

2. Sie sind zu primären Alkoholen zu reduzieren.

3. Ihre wichtigste Eigentümlichkeit ist die Fähigkeit zu **Additionsreaktionen;** da sie eine doppelte Bindung enthalten, können sie Atome oder Atomgruppen anlagern und neue Körper bilden. Sie binden z. B. Ammoniak, schwefligsaures Natrium, Blausäure, wobei Körper von z. B. folgender Formel entstehen:

$$RC\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} + HCN = RCH\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown CN\end{matrix}$$

die sog. Cyanhydrine, die bei der Verseifung in Oxysäuren übergehen (vgl. § 11).

Die Anlagerungsprodukte mit NH_3 sind die Oxy-amine $R \cdot CH < \begin{matrix}OH\\ NH_2\end{matrix}$, die sehr unbeständig sind und leicht in heterocyclische Ringkörper übergehen.

4. Ihr Sauerstoffatom ist leicht (durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid) durch zwei Chloratome ersetzbar, wobei Chloride von der Formel $R \cdot CHCl_2$ entstehen. Diese geben mit Alkoholen die Acetale:

$$RCH < \begin{matrix}Cl\\ Cl\end{matrix} + \begin{matrix}R'OH\\ R'OH\end{matrix} = RCH < \begin{matrix}OR'\\ OR'\end{matrix} + 2\,HCl.$$

Es sind dies die Äther der an sich nicht beständigen Aldehyd-Hydrate $R \cdot CH < \begin{matrix}OH\\ OH\end{matrix}$.

5. Durch Einwirkung von Hydroxylamin entstehen die Oxime

$$RC\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} + NH_2OH = RC\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup N \cdot OH\\ \diagdown H\end{matrix} + H_2O.$$

6. Durch Phenylhydrazin und ähnliche Hydrazine entstehen die sehr wichtigen Hydrazone und Osazone (vgl. § 78).

7. Mit Magnesiumhalogenalkyl (§ 47) geben sie Additionsverbindungen, die zu allerlei Synthesen benutzt werden können.

$$CH_3C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} + C_2H_5MgJ = CH_3CH\begin{matrix}\diagup OMgJ\\ \diagdown C_2H_5\end{matrix}$$

§ 18. Ketone. Die Ketone unterscheiden sich von den Aldehyden nur dadurch, daß sie nicht reduzieren,

da sie selbst nicht oxydabel sind, daß sie ferner auch natürlich nicht zu primären, sondern zu sekundären Alkoholen reduzierbar sind.

Sonst zeigen sie sehr ähnliche Eigenschaften, namentlich auch die Additionsreaktionen, z. B. mit Blausäure,

$$\frac{R}{R} > CO + HCN = \frac{R}{R} > C < \frac{OH}{CN}$$

Ferner die Oxim- und Hydrazonbildung, sowie die Anlagerung von Magnesiumhalogenalkyl usw.

Mit NH_3 geben sie dagegen sofort Ringe mit heterocyclischem Stickstoff.

Man kann sich auch die Ketone von den Aldehyden abgeleitet denken durch Ersatz des Wasserstoffes der Gruppe $C\langle^{O}_{H}$, des sog. typischen Wasserstoffes durch Alkyl: $R \cdot CO \cdot R'$. Darum kann man auch die Ketone in ähnlicher Weise darstellen, wie die Aldehyde: aus den Kalksalzen organischer Säuren, nur nicht mit ameisensaurem Kalk, sondern mit Kalksalzen höherer Fettsäuren, in denen der Wasserstoff der Ameisensäure durch Alkyl ersetzt ist. Ich stelle beide Reaktionen nebeneinander:

$$RCOOca + \mathbf{H}COOca = RC\langle^{O}_{\mathbf{H}} + CaCO_3$$

$$RCOOca + \mathbf{R'}COOca = RC\langle^{O}_{\mathbf{R'}} + CaCO_3.$$

Man stellt also Ketone dar durch Destillation der Kalksalze organischer Säuren, deren an die Carboxylgruppe gebundene Alkyle dann an die Carbonylgruppe treten; so gibt essigsaurer Kalk für sich Aceton CH_3COCH_3; essigsaurer und buttersaurer Kalk zusammen dagegen Methylpropylketon $CH_3COC_3H_7$ usw. Auch die aromatischen Säuren geben so Ketone. Ihre Benennung richtet sich nach den Alkylen, die an das —CO— gebunden sind, z. B.

$CH_3 — CO — CH_3$ Dimethylketon (Aceton)
$C_2H_5 — CO — C_3H_7$ Äthylpropylketon usw.

Technisch wichtig ist die katalytische Abspaltung von H_2O und CO_2 aus den Säuren selbst, wobei z. B. aus Essigsäure Aceton entsteht (§ 54).

§ 19. Einbasische Säuren. Die einbasischen Säuren, die sog. Fettsäuren, stellen Substitutionsprodukte der Grenzkohlenwasserstoffe durch die charakteristische Gruppe

$$C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup\!\!\diagup O}{\diagdown OH}$$

dar, haben also die allgemeine Formel R · COOH.

Wichtigste Synthesen:

1. durch Oxydation der primären Alkohole und der Aldehyde (§ 15),
2. durch Verseifung der Nitrile (§ 11),
3. durch Verseifung der Säureester (§ 12).

Die Carbonsäuren treten wie viele anorg. Säuren in zwei Formen auf: einer strukturchemisch „normalen" nicht ionisierten „Pseudoform" $R \cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup\!\!\diagup O}{\diagdown OH}$, und einer eigentlichen „Säureform", d. h. ionogen als Komplexe des C mit der Koordinationszahl 3: $\left[RC\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}\right]'H^{\cdot}$. Von letzterer leiten sich die gut dissoziierenden Salze ab, von ersterer die Ester u. dgl. Die freien Säuren sind in reinem Zustande Pseudosäuren; in wässeriger Lösung Gemische, jedenfalls sind sie schwach dissoziiert (vgl. Anorg. Ch.).

§ 20. Bei den Säuren tritt uns in großer Wichtigkeit eins der Fundamentalgesetze der organischen Chemie entgegen:

Hat in einem Kohlenwasserstoff irgendeine einfache Substitution stattgefunden, so reagiert das Substitutionsprodukt nach zwei Richtungen hin:

1. **Reagiert es unter Umständen in der Hauptsache unabhängig von dem Stamm, an dem die Substitution erfolgt ist, nach dem Wesen der eingeführten Gruppe,** so bewirkt z. B. die Einführung von Chlor, von NH_2, von COOH im allgemeinen die Entstehung ähnlicher Körper, gleichgültig, in welchem Stamm diese Einführung erfolgt ist; dies berechtigt uns, von den Eigenschaften der Alkohole, Säuren usw., ganz im allgemeinen zu sprechen.

2. **Reagiert der Stamm unter Umständen in der Hauptsache unbekümmert um das Eintreten des Substituenten wiederum wie ein Kohlenwasserstoff,** indem er neue Substitutionen zuläßt.

Dieses Gesetz findet schon in den besprochenen Kapiteln vielfach Geltung, und im Speziellen Teil werden wir dafür Beispiele finden, aber bei den Säuren ist es besonders wichtig und besonders einfach zu verstehen. Nehmen wir hier einmal ein bestimmtes Beispiel, die Essigsäure

$$CH_3 \cdot COOH.$$

Diese Verbindung besteht aus zwei Teilen, von denen nun jeder für sich reagieren kann:

A. der Carboxylgruppe COOH.

B. dem Kohlenwasserstoffrest „Methyl", dem Stamm.

§ 21. A. Jede COOH-Gruppe, mag sie befestigt sein wo immer, also an einer Stammgruppe X, reagiert in folgender Weise:

1. Sie gibt mit Basen Salze.
2. Mit Alkoholen Ester[1]) von der Formel $X \cdot COO \cdot R$.
3. Bei Chlorierung, z. B. mit Phosphortrichlorid Körper von der Formel $X \cdot CO \cdot Cl$.

Diese Körper nennt man Säurechloride. Um sie einzeln zu bezeichnen, hat man die sog. „Reste" oder „Radikale" der einzelnen Säuren, die Gruppe XCO — besonders benannt, z. B. Acetyl (von der Essigsäure) CH_3CO—, Propionyl C_2H_5CO— (nicht zu verwechseln mit Propyl C_3H_7—) und allgemein **Acyl** (von Acidum, die Säure). Von der Essigsäure heißt dieses Produkt also Acetylchlorid. Ebenso existieren natürlich Bromide usw.

4. Ferner sind wichtige Derivate die Säureamide von der Formel $X \cdot CO \cdot NH_2$, die aus den Säurechloriden durch Ammoniak (Substitution), aus den Nitrilen (§ 11) durch Wasseraufnahme, und den Ammoniumsalzen durch Wasserabspaltung entstehen:

$$CH_3 \cdot COONH_4 = CH_3 \cdot CONH_2 + H_2O.$$

Allen diesen Reaktionen ist gemeinsam, daß die Acylgruppe $R \cdot CO$— reagiert; sie kann überall eingreifen, wo in einer anderen reaktionsfähigen Gruppe ein Wasser-

---

[1]) Mit verschwindenden Ausnahmen.

stoff ersetzbar ist: ebensogut wie in Alkohole (Esterbildung) oder Amine (Säureamide) also auch in kompliziertere Gebilde, so daß die Acylierung eine sehr mannigfache Reaktion ist und zu sehr zahlreichen Derivaten führt.

Alle diese sind dadurch charakterisiert, daß die Carboxylgruppe reagiert; da nun die Säurenatur durch die **Carboxylgruppe** bedingt wird, diese aber in den neuen Derivaten nicht mehr intakt ist, so sind diese Derivate **keine Säuren mehr;** und diesem Umstand trägt auch ihre Benennung Rechnung. Wir sahen vorhin, daß Chlormethan und Methylchlorid dasselbe bedeuten; man könnte deshalb annehmen, daß man Acetylchlorid CH_3COCl auch Chloressigsäure nennen dürfte. Das wäre aber falsch. Acetylchlorid ist nach den Prinzipien der Nomenklatur ein Additionsprodukt von Acetyl und Chlor, von $CH_3 \cdot CO$ und Cl, also gleich CH_3COCl. Wenn ich aber einen Körper Chloressigsäure nennen will, so muß es sich tatsächlich um eine **Säure** handeln, d. h. die Carboxylgruppe muß intakt sein. Es handelt sich also bei der Chloressigsäure um ein Chlorsubstitutionsprodukt der Essigsäure, bei dem die Carboxylgruppe COOH intakt bleibt. Wir gelangen hier also zu

B. den **Reaktionen des Stammes** unbekümmert um die Carboxylgruppe; zu den Substitutionen, die man in unserem Falle CH_3COOH mit dem CH_3 vornehmen kann. CH_3 ist ein Kohlenwasserstoffrest, in den man z. B. Chlor hineinsubstituieren kann. Dann bekäme man also

$$CH_2Cl \cdot COOH.$$

Dies ist eine Essigsäure, in deren Stamm Chlor substituiert ist, aber eine wirkliche **Säure:** die **Chloressigsäure.** Dieses Chloratom, das im Kohlenwasserstoffrest steckt, ist nun aller Umwandlungen fähig, deren ein Chloralkyl fähig ist (s. § 9), d. h. es geht über:

a) Durch Wasser resp. Alkalien in OH:

$$CH_2Cl \cdot COOH + H_2O = CH_2OH \cdot COOH + HCl.$$

Wir erhalten also einen Körper, der zugleich Alkohol und Säure ist, die **Oxyessigsäure** oder Glykolsäure (§ 29).

b) Durch Ammoniak in NH_2 und liefert so einen Körper, der zugleich Amin und Säure ist, die **Aminoessigsäure** oder Glykokoll $CH_2NH_2 \cdot COOH$.

c) Durch Cyankalium in CN und ergibt die **Cyanessigsäure** $CH_2CN \cdot COOH$.

Auch Acylgruppen können in den Stamm der Essigsäure eintreten, z. B. Acetyl CH_3CO. Dann erhalten wir eine Säure von der Formel $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$, die **Acetessigsäure.** Diese Säure enthält außer der Carboxyl- noch die Ketongruppe CO: ist folglich eine Ketonsäure.

In ähnlicher Weise sind die mannigfachsten Kombinationen möglich.

Doppelte Substitution

§ 22. Wir sind bereits im letzten Paragraphen von den einfachen Substitutionen abgegangen und haben Körper mit zwei Substituenten kennengelernt. Wir müssen jetzt aber des besseren Verständnisses halber zum Methan zurückkehren. Ersetzen wir nicht nur ein, sondern zwei Wasserstoffe im Methan durch Chlor, so erhalten wir einen Körper von der Formel CH_2Cl_2. Dieser Körper heißt natürlich Dichlormethan. Man nennt ihn aber auch Methylendichlorid, indem man den Rest $CH_2 =$ als **„Methylen“** bezeichnet. Dieser Körper reagiert nun ganz analog dem Monochlormethan.

§ 23. Zunächst kann man auch aus diesem Chlorid eine homologe Reihe von Kohlenwasserstoffen aufbauen, indem man ihm das Cl durch Natrium entzieht und so zwei Methylenreste aneinanderhängt.

$$\begin{matrix} CH_2Cl_2 \\ \\ CH_2Cl_2 \end{matrix} + 4\,Na = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + 4\,NaCl.$$

Wir gelangen auf diese Weise zu Kohlenwasserstoffen von der Formel C_nH_{2n}, zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen, den **Alkenen** oder **Olefinen.** Diese sind nun erstens wie jeder Kohlenwasserstoff substituierbar, z. B. durch Cl. Vor allem aber tragen sie den Charakter ungesättigter Verbindungen, d. h. sie lassen leicht Addi-

tionsreaktionen zu. So vereinigt sich Äthylen C_2H_4 mit Schwefelsäure zu Äthylschwefelsäure:

$$\begin{matrix} CH_2 & & H & & CH_3 \\ \Vert & + & | & = & | \\ CH_2 & & O \cdot SO_3H & & CH_2 \cdot OSO_3H \end{matrix} \qquad (\S\ 14,\ 6)$$

mit Brom- oder Chlorwasserstoff zu Monohaloiden:

$$\begin{matrix} CH_2 & & H & & CH_3 \\ \Vert & + & | & = & | \\ CH_2 & & Br & & CH_2Br. \end{matrix}$$

Die wichtigste Reaktion ist die Hydrierung, d. h. die Anlagerung von H_2 an die Doppelbindung, wodurch sie gesättigt wird. Sie erfolgt durch metallische Katalysatoren, z. B. Nickel, und wird besonders bei ungesättigten Säuren auch großtechnisch durchgeführt (§ 51).

Auch unterscheiden sich die Olefine von den Paraffinen durch eine viel größere Reaktionsfähigkeit gegen oxydierende Mittel, z. B. Permanganat. Sie werden an der Stelle der doppelten Bindung gesprengt, und die Bruchstücke zu Säuren oxydiert. Hieraus ist auch erkennbar, daß eine solche „doppelte Bindung" zweier Atome nicht etwa fester ist als eine einfache, sondern im Gegenteile leichter gesprengt wird. Nach der Theorie von *Baeyer* herrscht zwischen den doppelt gebundenen C-Atomen eine Spannung, die nach Ausgleich drängt. Dieser kann durch Auflösung der Doppelbindung mittelst Addition oder durch Sprengung erfolgen.

§ 24. Auch die übrigen Reaktionen der Dichlorprodukte der Paraffine, der Alkylendichloride[1]), sind denen der Monohaloide ganz analog.

Nur treten hier schon vom Äthan ab Isomerien auf. Wir können in das Äthan $CH_3 \cdot CH_3$ auf zwei verschiedene Weisen 2 Chloratome hineinbringen:

1. $CH_3 — CHCl_2$,
2. $CH_2Cl — CH_2Cl$.

Ersteres heißt unsymmetrisches Dichloräthan oder **Äthylidendichlorid,** letzteres symmetrisches Dichloräthan oder **Äthylendichlorid.** Viel wichtiger und, wenn nicht ausdrücklich anders angegeben, stets gemeint sind die symmetrischen Produkte.

---

[1]) Alkylen schreibt man R''.

§ 25. Die Dichloride geben mit Ammoniak **Diamine:**

$$R''Cl_2 + 2\,NH_3 = R''(NH_2)_2 + 2\,HCl.$$

So Äthylendichlorid das Äthylendiamin:

$$\begin{array}{l} CH_2NH_2 \\ | \\ CH_2NH_2. \end{array}$$

Nicht zu verwechseln mit den Diaminen sind die Amine, die durch doppelte oder dreifache Substitution im Ammoniak entstehen, z. B. **Diäthylamin**

$$\begin{array}{l} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array} > NH,$$

das durch Einwirkung von 2 Mol. Äthylchlorid auf Ammoniak, und **Triäthylamin**

$$\begin{array}{l} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array} \rangle N,$$

das durch dreifache Einwirkung von Äthylchlorid auf NH_3 entsteht. Nach der Substitution im Ammoniak nennt man die Amine primär, sekundär, tertiär, wie die Alkohole, nach der **Zahl der Aminogruppen** einwertig, zweiwertig usw.

Die zweiwertigen Amine reagieren genau wie die einwertigen, gehen z. B. mit salpetriger Säure in die zweiwertigen Alkohole über.

§ 26. Ebenfalls den Monosubstitutionsprodukten analog sind die **Dicyanide,** die aus den Dichloriden durch KCN entstehen. Sie geben bei der Verseifung (§ 11) Säuren mit zwei Carboxylen, **zweibasische Säuren:**

$$\begin{array}{l} CH_2CN \\ | \\ CH_2CN \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2 \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \cdot COOH. \end{array}$$

Äthylendicyanid Äthandicarbonsäure (Bernsteinsäure).

§ 27. Am wichtigsten sind auch hier die **zweiwertigen Alkohole** und ihre Derivate, die ganz analog den einwertigen aus den Dihaloiden durch Wasser entstehen.

Der einfachste Alkohol wäre der Methylenalkohol,

$$CH_2 < \begin{array}{l} OH \\ OH, \end{array}$$

doch dieser ist frei nicht existenzfähig.

Wir stoßen hier wieder auf ein wichtiges Gesetz: zwei Hydroxylgruppen an einem Kohlenstoff sind sehr unbeständig; meist kommen solche Verbindungen nur in wässeriger Lösung, als „Hydrate" vor, während sie bei der Isolierung Wasser abspalten. Alle Alkohole, die sich von den asymmetrischen Dichloriden von der Formel $RCHCl_2$ ableiten würden, mit der allg. Formel $RCH<^{OH}_{OH}$ sind frei nicht existenzfähig, sondern spalten Wasser ab und werden zu Aldehyden:

$$RCH\langle^{OH}_{OH} = RC\langle^{H}_{O} + H_2O.$$

Durch Verseifung der asymmetrischen Dichloride erhält man also stets Aldehyde, nicht Alkohole.

Nur wenn starke negative Gruppen im Stamm substituiert sind, sind solche Alkohole auch frei beständig, wie das Chloralhydrat $CCl_3 \cdot CH(OH)_2$. Dagegen sind die Äther dieser Alkohole beständig, die sog. Acetale (§ 18), die man aus diesen Dichloriden durch Alkohole erhält.

Wohl beständig sind aber die zweiwertigen symmetrischen Alkohole, deren einfachster Repräsentant:

$$CH_2OH \cdot CH_2OH$$

Glykol genannt wird. Das Glykol hat zwei CH_2OH-Gruppen. Es ist also beiderseitig primär: Es ist ein **zweiwertiger diprimärer Alkohol.** Sowie aber in einer der beiden CH_2OH-Gruppen eine Substitution erfolgt, z. B. durch CH_3: $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2OH$, so wird die eine Gruppe sekundär; dieser Alkohol, das Methylglykol, ist also primär-sekundär. Ähnlich gibt es disekundäre, sekundär-tertiäre usw. Alkohole.

Für das Glykol als einen diprimären Alkohol ist sein Verhalten bei der Oxydation charakteristisch. Die primären Alkohole (§ 15) geben zunächst Aldehyde, dann Säuren. Wir können nun beide CH_2OH-Gruppen des Glykols nacheinander oxydieren:

CH_2OH | CH_2OH	$C\langle^{O}_{H}$ | CH_2OH	$C\langle^{O}_{OH}$ | CH_2OH
Glykol	Glykolaldehyd (Oxyacetaldehyd)	Glykolsäure (Oxyessigsäure)

$$\begin{array}{ccc} C\overset{/\!/O}{\underset{\setminus H}{}} & C\overset{/\!/O}{\underset{\setminus H}{}} & COOH \\ | & | & | \\ C\overset{/\!/O}{\underset{\setminus H}{}} & COH & COOH \end{array}$$

Glyoxal (Dialdehyd) — Glyoxalsäure (Aldehydsäure) — Oxalsäure

Als Endresultat finden wir also eine zweibasische Säure, die Oxalsäure.

Sekundär-primäre Alkohole geben Ketonsäuren:

$$CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2OH$$

führt zu

$$CH_3 \cdot CO \cdot COOH,$$

der Brenztraubensäure. Disekundäre Alkohole geben Diketone:

$$C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot C_6H_5$$

Hydrobenzoïn

wird zu

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$$

Benzil

Als Zwischenprodukte finden sich Oxyaldehyde, Oxyketone, Oxysäuren, Aldehydsäuren usw.

Wir finden hier wieder einen wichtigen Grundsatz:

Jeder Substituent reagiert nach seiner Natur, mag er stehen, wo es auch sei. Es ist dies nur eine Erweiterung des im § 20 ausgesprochenen Gesetzes. Die Gruppe CH_2OH reagiert stets als ein primärer, CHOH stets als sekundärer Alkohol, CO stets als Keton usw. Wir wollen nun diesen Grundsatz wieder an einer wichtigen Gruppe verwerten, den

Säurederivaten

§ 28. Wir haben bereits oben eine kleine Anzahl von Derivaten der Essigsäure kennengelernt. Wir sahen, daß sich in den Stamm der Essigsäure zunächst Chlor einführen läßt. Wir erhielten einen Körper von der Formel

$$CH_2Cl \cdot COOH$$

die Chloressigsäure.

Ebenso ist es möglich, durch weitere Einführung von Chlor auch Di- und Trichloressigsäure darzustellen, denen die Formeln $CHCl_2 \cdot COOH$ und $CCl_3 \cdot COOH$ zukommen.

Diese Halogenderivate der Essigsäure, und ebenso aller anderen Fettsäuren, reagieren ebenso wie andere Haloide, z. B. spalten sie (von der Chlorpropionsäure an) Halogenwasserstoff ab und gehen in ungesättigte Säuren über:

$$\underset{\beta\text{-Brompropionsäure}^{1)}}{CH_2Br \cdot CH_2 \cdot COOH} = \underset{\text{Acrylsäure.}}{CH_2 : CH \cdot COOH} + HBr$$

Sie gehen ferner mit Ammoniak in Aminosäuren, mit Cyankalium in die Cyanfettsäuren über:

$$CH_2Cl \cdot COOH + KCN = CH_2CN \cdot COOH + KCl$$

In der Cyanessigsäure haben wir also eine Verbindung, die zugleich Säure und Nitril ist. Die Nitrilgruppe geht aber beim Verseifen in die Carboxylgruppe über (§ 11), so daß wir aus den Cyanfettsäuren dadurch zweibasische Säuren erhalten, aus Cyanessigsäure z. B. Malonsäure:

$$CH_2 < {CN \atop COOH} + 2H_2O = CH_2 < {COOH \atop COOH} + NH_3.$$

§ 29. Am wichtigsten sind auch hier wieder die Alkoholsäuren, die man kurz als **Oxysäuren** bezeichnet. Sie entstehen u. a. aus den Oxycyaniden durch Verseifung (§ 17). Wir haben die Oxyessigsäure $CH_2OH \cdot COOH$ bereits als Zwischenprodukt bei der Oxydation des Glykols kennengelernt. Bei weiterer Oxydation geht sie in Oxalsäure über.

Andere Oxysäuren, die eine sekundäre Alkoholgruppe enthalten, gehen bei der Oxydation in Ketonsäuren über, z. B. liefert Milchsäure:

$$CH_3 \cdot CHOH \cdot COOH$$

bei der Oxydation Brenztraubensäure:

$$CH_3 \cdot CO \cdot COOH$$

Ähnlich liefert β-Oxybuttersäure

$$CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot COOH$$

---

1) Man bezeichnet bei Säuren die Stellung der Substituenten vom Carboxyl an gerechnet mit α, β, γ usw.

die Acetessigsäure oder β-Ketobuttersäure

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$$

Selbstverständlich läßt sich auch diese Reaktion umkehren, indem aus Ketosäuren durch Reduktion Oxysäuren erhalten werden.

Auch die anderen Alkoholreaktionen lassen sich mit diesen Oxysäuren vornehmen. So geben sie z. B. ätherartige Anhydride, indem sich zwei Moleküle unter Wasserabspaltung aus der Alkoholgruppe vereinigen (§ 12).

$$\begin{matrix} CH_2OH \cdot COOH & & CH_2 \cdot COOH & \\ & = & \rangle O & + H_2O \\ CH_2OH \cdot COOH & & CH_2 \cdot COOH & \end{matrix}$$

Glykolsäure Diglykolsäure.

Sie spalten ferner aus einem Molekül ein Molekül Wasser ab und bilden ungesättigte Säuren:

$$CH_2OH \cdot CH_2 \cdot COOH = CH_2 : CH \cdot COOH + H_2O$$

Hydracrylsäure Acrylsäure.

Diese ungesättigten Säuren reagieren nun wieder genau wie andere ungesättigte Körper, d. h. sie lassen leicht Additionsreaktionen zu, addieren z. B. Wasser, Brom usw. Eine andere Art Wasserabspaltung der Oxysäuren ist die Bildung der Lactone, z. B. aus β-Oxybuttersäure:

$$CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot COOH \xrightarrow{-H_2O} CH_3 \cdot \underset{|________ O ________|}{CH \cdot CH_2 \cdot CO}$$

§ 30. Zweibasische Säuren. Die zweibasischen Säuren sind durch das Vorhandensein von zwei Carboxylgruppen charakterisiert. Sie folgen im übrigen völlig den Gesetzen, die für die einbasischen Säuren gelten:

1. Sie entstehen durch Oxydation derjenigen Alkoholsäuren, die eine primäre Alkoholgruppe enthalten.

$$CH_2OH \cdot CH_2 \cdot COOH + 2O = COOH \cdot CH_2 \cdot COOH + H_2O$$

β-Oxypropionsäure Malonsäure

2. Sie entstehen durch Verseifung aus den betreffenden Nitrilen; d. h. entweder aus den Dicyaniden der Kohlenwasserstoffe oder aus den Cyanfettsäuren:

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot CN \\ \cdot \\ CH_2 \cdot CN \end{matrix} + 4H_2O = \begin{matrix} CH_2 \cdot COOH \\ \cdot \\ CH_2 \cdot COOH \end{matrix} + 2NH_3$$

Äthylendicyanid — Bernsteinsäure

$$\begin{matrix} CN \\ \cdot \\ CN \end{matrix} + 4H_2O = \begin{matrix} COOH \\ \cdot \\ COOH \end{matrix} + 2NH_3$$

Cyan — Oxalsäure

$$CH_2 < \begin{matrix} CN \\ COOH \end{matrix} + 2H_2O = CH_2 < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} + NH_3$$

Cyanessigsäure — Malonsäure.

3. Sie geben ganz analog den einbasischen Säuren mit Basen Salze, mit Alkoholen Ester; ferner Säurechloride, -amide usw.; nur ist hier die Möglichkeit gegeben, daß nur eine Carboxylgruppe esterifiziert oder amidiert wird und so Estersäuren oder Amidsäuren (nicht Aminosäuren!!) entstehen, z. B.

$$\begin{matrix} CO \cdot OC_2H_5 \\ | \\ COOH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH_2 - CO \cdot NH_2 \\ | \\ CH_2 - COOH \end{matrix}$$

Äthyloxalsäure — Succinamidsäure

die dann natürlich einbasische Säuren sind, da ja nur eine Carboxylgruppe intakt bleibt.

4. Sie bilden häufig Anhydride aus einem Molekül, innere Anhydride:

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot CO \\ | \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix} > O$$ Bernsteinsäureanhydrid.

5. Sie sind wie alle anderen Säuren auch im Stamm zu substituieren und bilden so Chlor-, Amino-, Oxy- usw. Säuren, z. B.

$$CHOH < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$$ Oxymalonsäure (Tartronsäure)

$$\begin{matrix} CHBr \cdot COOH \\ \cdot \\ CHOH \cdot COOH \end{matrix}$$ Monobromoxybernsteinsäure

$$\begin{matrix} CHOH \cdot COOH \\ \cdot \\ CHOH \cdot COOH \end{matrix}$$ Dioxybernsteinsäure (Weinsäure)

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot COOH \\ \cdot \\ CHNH_2 \cdot COOH \end{matrix}$$ Aminobernsteinsäure (Asparaginsäure)

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot CO \cdot NH_2 \\ \cdot \\ CHNH_2 \cdot COOH \end{matrix}$$ Aminosuccinamidsäure (Asparagin).

Die zweibasischen Halogen- und Oxysäuren gehen ebenfalls leicht in ungesättigte zweibasische Säuren über.

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot COOH \\ | \\ CHBr \cdot COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH \cdot COOH \\ \| \\ CH \cdot COOH \end{array} + HBr$$

Monobrombernsteinsäure Fumarsäure

$$\begin{array}{l} CHOH \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH \cdot COOH \\ \| \\ CH \cdot COOH \end{array} + H_2O$$

Äpfelsäure

Ganz ähnliche Verhältnisse finden wir auch bei drei- und mehrbasischen Säuren.

§ 31. Ungesättigte Verbindungen. Wir sind den ungesättigten Verbindungen schon mehrfach begegnet. Doch wollen wir ihre Entstehung und ihr Verhalten noch einmal kurz rekapitulieren. Ungesättigte Körper im weiteren Sinne sind alle, die eine doppelte oder dreifache Bindung enthalten (z. B. Aldehyde, Cyanide usw.), doch nennt man ungesättigte Körper im engeren Sinne nur solche, die eine Mehrbindung zwischen zwei Kohlenstoffen enthalten, sich also ableiten vom Äthylen $CH_2 : CH_2$ oder vom Acetylen $CH \vdots CH$. Sie entstehen allgemein aus den Halogen- oder Oxyprodukten gesättigter Verbindungen durch Halogenwasserstoff- oder Wasserabspaltung:

$$CH_3 \cdot CH_2Br = CH_2 : CH_2 + HBr$$

$$CH_2OH \cdot CH_2 \cdot COOH = CH_2 : CH \cdot COOH + H_2O$$

Hydracrylsäure Acrylsäure.

Alle ungesättigten Körper addieren leicht, z. B. Brom: $CH_2 : CH_2 + Br_2 = CH_2Br \cdot CH_2Br$.

Aus diesen Bromprodukten läßt sich wieder Bromwasserstoff abspalten; dadurch entstehen Körper mit dreifacher Bindung,

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{array} = \begin{array}{l} CH \\ ||| \\ CH \end{array} + 2HBr$$

die Körper der sog. Acetylenreihe (nach dem ersten Glied, dem Acetylen CH ⋮ CH) oder Alkine. Diese Verbindungen zeigen noch stärker ungesättigten Charakter als die mit Doppelbindung.

Cyclische Verbindungen

§ 32. Während die bisher erwähnten Gruppen von Substanzen eine offene Kette von C-Atomen enthielten, gibt es nun zahlreiche Stoffe, die ringförmige Bildungen enthalten. Ein Ring ist schließlich auch jedes Anhydrid einer zweibasischen Säure, z. B. Bernsteinsäureanhydrid (§ 30). Doch versteht man unter cyclischen Substanzen gewöhnlich nur solche Gebilde, in denen der Ringkern eine erhebliche Beständigkeit hat und dem chemischen Verhalten der von ihm abgeleiteten Stoffe einen gewissen Stempel aufdrückt. Man unterscheidet zwei Hauptgruppen. Die erste umfaßt solche Stoffe, bei denen nur C-Atome den Ringkern bilden (carbocyclische oder isocyclische Ringe); die zweite ist die der Heterocyclen, bei denen auch N, O, S im Ringkern stehen (s. u.). Der einfachste Ring ist das Trimethylen (Cyclopropan):

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \cdot \\ CH_2 \end{matrix} \!\!> CH_2$$

analog Tetramethylen (Cyclobutan) usw. bis Hexamethylen (Cyclohexan)

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ \cdot \qquad\qquad \cdot \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix}$$

Während nun die Derivate dieser Ringe (Chloride, Alkohole usw.) keine prinzipiell verschiedenen Eigenschaften von den offenen Ketten zeigen, tritt bei den Ringen mit 6 Kohlenstoffen eine durchgreifende Verschiedenheit im chemischen Wesen ein, sobald sie die Hälfte des Wasserstoffes verlieren. Dann gehen die Cyclohexanderivate über in die Derivate des Benzolringes C_6H_6, die Aromatische Reihe.

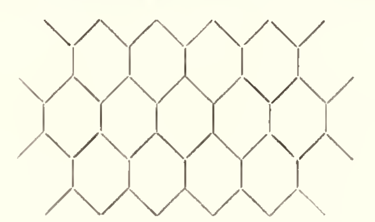
Die Art der Bindung der 6 C-Atome steht noch nicht zweifellos fest: die einfachste Benzolringformel (*Kekulé*) ist

CH
HC CH
HC CH
CH

nach der immer eine einfache und eine doppelte Bindung im Ringe alternieren. Danach enthält das Benzol drei Doppelbindungen, es ist, systematisch benannt, ein Cyclohexatriën (drei „en" vom Cyclohexan). Eine andere ebenfalls viel diskutierte Struktur ist

CH
HC CH
HC CH
CH

Es sind jedoch alle diese einfachen Strichvalenzschemata nicht voll ausreichend, um alle Reaktionen zu deuten. Diese ganze Diskussion hat dadurch ein anderes Gesicht bekommen, daß sich herausgestellt hat, daß in den Benzolderivaten bereits das Kohlenstoffgerüst an sich eine ganz andere Struktur hat, als in den aliphatischen Körpern. Während hier das C-Gerüst sich meist von einer Tetraederstruktur des Atombindungsbereiches, also vom reell vierwertigen C (Diamantstruktur) ableitet, ist im Benzolring das C an sich beinahe nur dreiwertig



Graphit in der Ebene.

Er hat die Graphitstruktur: die C-Atome binden sich zu einem in der Ebene gelegenen 6-Ringschema, das je ein darüber resp. darunter gelegenes analoges Schema nur noch mit sehr schwachen vierten Valenzen bindet (3 nach oben, 3 nach unten), während mehr als 2 Valenzen für jedes C im Ringschema stecken, die dritte normale frei ist, also im einfachsten cyclischen Kohlenwasserstoff, dem Benzol selbst, an H gebunden ist.

Auf die Verschiedenheiten dieser aromatischen Ringe gegen offene Ketten kommen wir gleich zurück.

Hier seien nur noch die weiteren Ringbildungen erwähnt:

1. Die einzelnen Ringsysteme müssen nicht *nur* aus C-Ketten bestehen; es können auch andere Atome eintreten, vor allem *Stickstoff*, auch Sauerstoff und Schwefel. Dann erhält man *heterocyclische* Ringgebilde. So z. B. den Pyridinkern

```
      CH
 CH /  \\ CH
   ||    |
 CH \\  / CH
      N
```

2. Es können mehrere einzelne Ringgebilde wiederum zusammentreten, z. B. zu Doppelringen von der Form des Naphthalins

```
      CH  CH
 CH //  C  \\ CH
   |    ||    |      = C10H8
 CH \\  C  // CH
      CH  CH
```

ferner zu drei- und mehrgliedrigen Ringen. Auch können sich carbocyclische mit heterocyclischen Ringen zu Doppelsystemen paaren, wie im Chinolin (§ 104).

Wir wollen nun die wichtigsten Reaktionen vor allem des Benzols studieren.

Da das Benzol Doppelbindungen enthält, läßt es *Additionsreaktionen* zu. Wird z. B. eine Doppelbindung gelöst, kann man 2Cl oder 2H addieren und erhält so Derivate der „hydrierten“ Kerne. Bei *völliger* Hydrierung erhält man Cyclohexanderivate.

§ 33. Einfache Substitutionen. Viel wichtiger sind die *Substitutionsreaktionen*. Diese ersetzen eine oder mehrere der sechs Wasserstoffatome des Benzols. Als direkt einzuführende Substituenten seien genannt die Halogene, NO_2, SO_3H. Andere, wie NH_2, OH sind auf Umwegen einzuführen. Außerdem gibt es auch vom Benzol ausgehend eine *homologe Reihe* von Alkylbenzolen: Methyl-, Äthylbenzol usw. Diese Substituenten mit neuen C-Atomen bilden die *Seitenketten*. Betrachten wir zu-

nächst den Eintritt eines Substituenten; bei diesem ist es gleichgültig, an welcher Stelle des Ringes der Eintritt erfolgt; die sechs C-Atome sind gleichwertig, es gibt nur ein Monosubstitutionsprodukt des Benzols.

Bei dieser Substitution treten nun ganz erhebliche Unterschiede zwischen den offenen Ketten und dem Benzolkern hervor: das Zurücktreten der Bedeutung der Haloide und das Dominieren ganz anderer primärer Substitutionen als Mittel der Einführung der verschiedensten sonstigen Gruppen über diese primären: während bei der Fettreihe die Haloide die einzigen Substitutionsprodukte waren, die man direkt aus den Kohlenwasserstoffen erhalten konnte; während sie ferner dort mit Leichtigkeit ihr Halogen gegen andere Gruppen austauschten, finden wir beim Benzol:

1. Die Haloide sind nicht oder nur mit großen Schwierigkeiten imstande, ihr Halogen gegen andere Gruppen auszutauschen.

2. Die Kohlenwasserstoffe selbst sind durchaus nicht nur gegen die Halogene empfindlich, sondern noch gegen eine Anzahl anderer Agentien, namentlich **Salpetersäure** und **Schwefelsäure.**

§ 34. Schwefelsäure gibt die **Sulfosäuren:** $Ar \cdot SO_3H$[1]), z. B. Benzolsulfosäure $C_6H_5 \cdot SO_3H$, sehr reaktionsfähige Körper, die die Sulfogruppen verhältnismäßig leicht gegen andere Gruppen austauschen. Die wichtigste Reaktion ist ihre Umwandlung in Phenole durch KOH in der Hitze (Kalischmelze) $Ar \cdot SO_3K + KOH = Ar \cdot OH + K_2SO_3$. Bei der sauren Hydrolyse oder durch Wasser allein bilden sie die Kohlenwasserstoffe zurück.

Salpetersäure gibt bei der Einwirkung auf aromatische Körper fast stets die **Nitrokörper** von der allgemeinen Formel $ArNO_2$.

Die Nitrokörper, die in der Fettreihe keine große Bedeutung besitzen und meist schwer zugänglich sind, haben bei den Benzolkörpern große, auch praktische, Wichtigkeit erlangt, da sie sehr leicht darstellbar sind

---

[1]) Als Ar schreibt man ein aromatisches Radikal im allgemeinen, ebenso wie als R ein aliphatisches.

und bei *ihrer Reduktion* die in der aromatischen Reihe so eminent wichtigen **Aminokörper** liefern.

$$C_6H_5NO_2 + 6H = C_6H_5NH_2 + 2H_2O$$

Nitrobenzol Aminobenzol (Anilin)

Alle Besonderheiten in der Substitution aromatischer Stoffe treten nur dann hervor, wenn die Substitution an den im Ring *selbst* gebundenen Kohlenstoffen, dem *Kern* erfolgt. Geht sie aber an den Kohlenstoffen vor sich, die nicht im Kern sitzen, sondern in den Ketten, die ihrerseits erst wieder in den Kern eingetreten sind (Methyl, Äthyl usw.), den *Seitenketten*, so folgen die Reaktionen den Gesetzen der *Fettreihe*. So ist im Methylbenzol, $C_6H_5 \cdot CH_3$, das H der Methylgruppe leicht durch Cl, nicht aber durch die Sulfogruppe direkt ersetzbar. Auch die Eigenschaften dieser Substanzen, die sich von solchen gemischten Radikalen, wie Benzyl $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot$, Phenyläthyl usw., ableiten, entsprechen eher denen der Fettreihe; so ist *Benzylalkohol* $C_6H_5 \cdot CH_2OH$ kein Phenol, sondern ein normaler primärer Alkohol.

Eine ebenfalls für das Benzolsystem charakteristische Eigentümlichkeit ist die, daß man relativ leicht die gesamten Seitenketten wegoxydieren kann, wobei die Carbonsäuren des Benzols entstehen, z. B. Benzoesäure aus Methylbenzol: $C_6H_5 \cdot CH_3 + 3O = C_6H_5 \cdot COOH + H_2O$.

§ 35. Die wichtigsten nicht direkt darstellbaren Derivate sind die Amine und die Phenole. Die **Oxybenzole, Phenole,** entsprechen formal den *tertiären Alkoholen* der Fettreihe, da sie ein diesen analog gebundenes Hydroxyl aufweisen, d. h. keinen der OH-Gruppe benachbarten leicht oxydablen Wasserstoff besitzen, also keine Aldehyde und Ketone bilden können.

```
        CH
HC ╱    ╲ C · OH
   │      │
HC ╲    ╱ CH
        CH
```

Phenol

Sie zeigen indessen in ihren Eigenschaften gar keine nähere Verwandtschaft mit tertiären Alkoholen. So geben sie leicht *Äther*, z. B. $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$.

Die **Amine** können auf verschiedenen Wegen, am wichtigsten durch Reduktion der Nitrokörper gewonnen werden. So gibt Nitrobenzol Aminobenzol,

$$\text{(Benzolring)} \cdot NH_2 = C_6H_5 \cdot NH_2$$

Phenylamin, oder **Anilin** (C_6H_5 = Radikal **Phenyl**).

Bei der Fettreihe sahen wir, daß die Amine durch salpetrige Säure unter Stickstoffentwicklung in die Alkohole übergehen; in der aromatischen Reihe tun sie dies zwar auch, aber man kann bei dieser Reaktion Zwischenprodukte fassen. Aus Anilin und salpetriger Säure in saurer Lösung entstehen zunächst die sehr wichtigen **Diazokörper,** Salze der Base Diazonium mit dem Komplex-Ion $[Ar \cdot N : N]^{\cdot}$

$$C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl + NOOH = [C_6H_5 \cdot N : N]^{\cdot} Cl' + 2H_2O,$$

die beim Kochen mit Wasser dann erst ganz analog der Reaktion bei den acyclischen Aminen in Phenol und Stickstoff zerfallen. Diese Diazokörper sind äußerst reaktionsfähig und von eminenter Bedeutung für die Farbstofftechnik.

§ 36. Seitenketten. Es sind zwar natürlich alle Substitutionen von Alkylen in den Benzolring möglich, aber wichtig sind nur die Abkömmlinge des Methylbenzols. Der Kohlenwasserstoff selbst, das **Toluol**

$$\text{(Benzolring)} C \cdot CH_3$$

$C_6H_5 \cdot CH_3$ findet sich im Teer, kann synthetisch aus Brombenzol analog der Synthese in der Alkanreihe erhalten werden. Durch Substitution in der Methylgruppe entstehen die verschiedensten Derivate, so $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$ (Benzylchlorid) usw. Der Alkohol, $C_6H_5 \cdot CH_2OH$, ganz normal aus dem Benzylchlorid durch Wasser, ist der

Benzylalkohol, ein den primären Alkoholen der Fettreihe verwandter echter Alkohol. Durch Dehydrierung entsteht der einfachste aromatische Aldehyd, **Benzaldehyd** $C_6H_5 \cdot CHO$, mit allen typischen Aldehydreaktionen. Oxydation liefert die einfachste Carbonsäure $C_6H_5 \cdot COOH$, die **Benzoesäure.** Diese kann aber auch synthetisch dadurch gewonnen werden, daß man das C-Atom der Seitenkette als Cyangruppe einführt, und diese verseift. Das Benzonitril $C_6H_5 \cdot CN$ ist auf verschiedenen Wegen zugänglich, so aus den Aminen über die Diazokörper und deren Behandlung mit KCN. Alle diese Reaktionen verlaufen genau wie in der Fettreihe. So ist auch das Benzylamin $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ aus dem Chlorid oder dem Nitril (durch Reduktion) zu erhalten; es ist ein aliphatisches Amin, bildet z. B. keine Diazokörper.

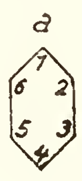
§ 37. Mehrfache Substitutionen. Die mehrfache Substitution beim Benzol und seinen Derivaten vollzieht sich genau nach denselben Grundgesetzen, wie in der Fettreihe; ist ein Substituent vorhanden, so kann sowohl dieser reagieren, als auch neue Substitution im Stamm stattfinden. Nehmen wir z. B. die Benzoesäure, die einfachste Carbonsäure des Benzols

$$C_6H_5 \cdot COOH.$$

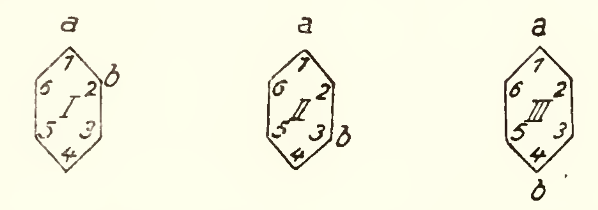
Hier reagiert entweder die Carboxylgruppe und zwar in ganz normaler Weise, indem das Radikal $C_6H_5 \cdot CO$-, Benzoyl (nicht zu verwechseln mit Benzyl $C_6H_5 \cdot CH_2$—!) Verbindungen eingeht. So bildet sie ein Benzoylchlorid $C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl$, Benzamid $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2$, Ester, Salze usw. Oder es tritt Substitution im Stamm ein. Nehmen wir z. B. eine Substitution von Chlor im Stamm an, so erhalten wir bei einfacher Substitution eine Monochlorbenzoesäure $C_6H_4Cl \cdot COOH$.

Hier tritt nun aber bei den aromatischen Körpern eine wesentliche Komplikation dazu: Es gibt nicht eine Monochlorbenzoesäure, sondern **drei**; es gibt, allgemein gesagt, nicht ein Produkt mit zwei bestimmten Substituenten, sondern drei.

Nehmen wir das Benzolschema und substituieren an einer Stelle die Gruppe a,

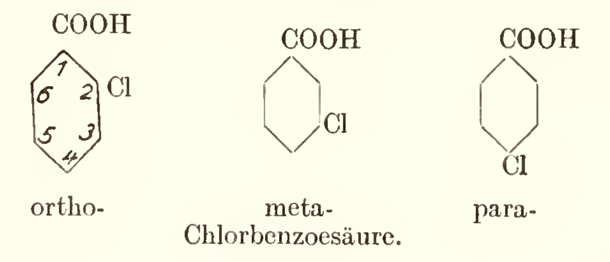


so gibt es drei Möglichkeiten, die Gruppe b unterzubringen, und zwar:



Die Stellung 5 ist mit 3, die Stellung 6 mit 2 identisch. Von diesen drei heißt nun die erste die „ortho"-Stellung und wird mit o oder 1,2 bezeichnet, die zweite „meta" = m oder 1,3, die dritte „para" = p oder 1,4. Kehren wir zu unserem Beispiel zurück, so haben wir folgende drei

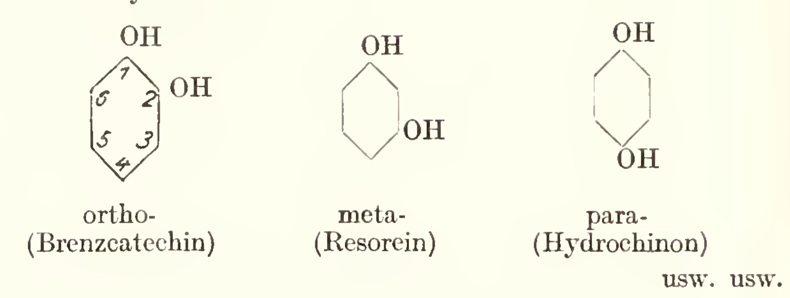
Monochlorbenzoesäuren



ortho- meta- para-
Chlorbenzoesäure.

Dieselben Verhältnisse treffen wir bei allen Disubstitutionsprodukten des Benzols, gleichgültig, ob beide Substituenten gleich oder verschieden sind. So gibt es drei Diaminobenzole: o-, m-, p-Phenylendiamin,

3 Dioxybenzole:



ortho- (Brenzcatechin) meta- (Resorcin) para- (Hydrochinon)

usw. usw.

Bei den Tri- und Tetrasubstitutionsprodukten ist die Zahl der Isomerien bei gleichen Substituenten auch drei, bei ungleichen größer; bei Pentasubstitution ist bei gleichen Substituenten wieder nur eine Verteilung möglich. Man bezeichnet die Stellung der zahlreicheren Substituenten mit den Zahlen: z. B. 1, 3, 5 usw.

Bei den heterocyclischen und den mehrgliedrigen Kernen werden die Isomerieverhältnisse äußerst kompliziert, da schon für die Monosubstitutionsprodukte mehrere Isomere existieren.

Spezieller Teil

A. Grenzkohlenwasserstoffe und ihre Derivate

§ 38. Alkane (Paraffine). Allgemeine Formel C_nH_{2n+2}. Ein großer Teil der hierhergehörigen Kohlenwasserstoffe findet sich im Erdöl, ferner entstehen sie bei trockener Destillation der Kohlen, wenn diese bei relativ niederer Temperatur vorgenommen wird. Sie entstehen aus dem bituminösen Anteil der Kohle, Braunkohle wie Steinkohle. Ferner können sie aus $CO + H_2$ (Wassergas) synthetisch hergestellt werden.

Methan, Grubengas, CH_4. Vorkommen. Als Gärungsprodukt von Cellulose durch Bakterien in Sümpfen, in den Darmgasen; bildet natürliche Gasquellen, besonders bei Petroleumlagern (das ewige Feuer von Baku, das seit undenklichen Zeiten brennt), findet sich in Steinkohlengruben, wo es nach Mischung mit Luft heftige Explosionen (schlagende Wetter) verursachen kann. Im Leuchtgas (ca. 40%).

Die Erdgase werden in U.S.A. in großem Maßstabe (20 Milliarden cbm jährlich) technisch ausgenützt.

Synthesen: Aus Kohlenoxyd + Wasserstoff durch elektrische Entladungen oder erhitztes Nickelmetall als Katalysator (s. Anorg. Ch., § 54): $CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$ (technisch durchgeführt). Auch aus fein verteilter Kohle (Ruß) + H_2 bei Gegenwart von Nickel.

Sonstige Darstellung: 1. Aus essigsaurem Natrium mit Ätznatron und Kalk (Natronkalk): $CH_3 \cdot COONa + NaOH = CH_4 + Na_2CO_3$.

2. Aus Aluminiumcarbid mit Wasser

$$C_3Al_4 + 12H_2O = 3CH_4 + 4Al(OH)_3$$

(vgl. dazu Acetylen, § 40).

Eigenschaften. Farbloses, geruchloses Gas. Kp. —164°. Brennt mit sehr schwach leuchtender Flamme. Verbindet sich mit Chlor im Sonnenlicht unter heftiger Explosion zu $CCl_4 + 4\,HCl$, im zerstreuten Tageslicht allmählich zu CH_3Cl.

Methan wird bereits in nicht unbedeutendem Umfang verwendet, als Heizgas, Leuchtgas und zur autogenen Schweißung. Die Quellen sind Erdgase, Nebenprodukte des Bergin-Verfahrens, sowie Synthese aus Wassergas.

Äthan. $C_2H_6 = CH_3 \cdot CH_3$. Ebenfalls gasförmig, brennbar. Im Leuchtgas in geringer Menge.

Propan. C_3H_8. Im Erdöl. — Butane. C_4H_{10}. 2 Isomere: Normalbutan $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, Isobutan (Trimethylmethan) $\frac{CH_3}{CH_3} > CH \cdot CH_3$.

Bei den höheren Kohlenwasserstoffen Pentanen, Hexanen usw. werden die Isomerien immer zahlreicher.

Die Pentane, die in großen Mengen im Erdöl vorkommen, und als Nebenprodukte der Berginisierung entstehen, können als Ausgangsmaterial für die Umwandlung in Amylalkohole, sowie Isopren (§ 40) und damit zur Kautschuksynthese dienen.

Die höheren Kohlenwasserstoffe, die flüssig oder fest und in Wasser unlöslich sind, finden ausgedehnte Anwendung im praktischen Leben. Man erhält sie in mannigfachen Gemischen durch Destillation des Erdöls, der Braunkohle, der bituminösen Schiefer usw., sowie durch Hydrieren von Kohle (Bergin-Verfahren, s. u.). Feste KWSe, Paraffine, finden sich auch direkt in der Natur: Ozokerit, rot oder grün gefärbt u. a.

Besonders wichtig ist das **Erdöl,** entstanden durch Zersetzung fossiler, hauptsächlich tierischer, weniger pflanzlicher Reste (Faulschlamm).

Findet sich an verschiedenen Orten in geringer Tiefe (U.S.A., Mexiko, Venezuela, Persien, Kaukasus, Rumänien, Galizien usw.; im Elsaß, Hannover usw. in geringer Menge). Es steht meist unter starkem Druck und kann durch Bohrung (Sonden) gewonnen werden.

Die Zusammensetzung der einzelnen Erdöle ist sehr verschieden. Einige (Amerika) bestehen vorwiegend aus offenen gesättigten Kohlenwasserstoffen; andere (Kaukasus) dagegen vorwiegend aus Polymethylenderivaten (Naphthenen), andere (Rumänien) zeigen gemischten Typus. Außerdem enthalten alle noch schwefelhaltige Stoffe, ferner ungesättigte Kohlenwasserstoffe u. dgl., die vor weiterer Bearbeitung entfernt werden (Raffination). Hierzu dient z. B. Behandlung mit flüssigem SO_2 (*Edeleanu*-Verfahren).

Aufarbeitung des Rohöles. Diese Verschiedenheiten der Zusammensetzung haben heute nicht mehr die große Bedeutung wie früher. Früher konnte der Automobilmotor fast nur die Leichtbenzine verwenden, offene KWSe, hauptsächlich C_5 und C_6, die häufig spärlich vorhanden waren. Jetzt benutzt man schwerere Benzine, die auch Naphthene enthalten, sowie ungesättigte KWSe, die besonders zur Vermeidung des „Klopfens" der Motore wichtig sind. Man verarbeitet also alle Rohöle auch auf „Benzin", das heute ein technischer Sammelbegriff geworden ist, für praktisch verwendbare Gemische mit bestimmten handelsüblichen Eigenschaften. Ein großer Teil davon ist nicht mehr natürlich vorgebildet, sondern künstlich gewonnen (s. u.).

Das Rohöl wird zunächst in 5 Hauptteile zerlegt: Rohbenzin, Kp. bis 150°, Leuchtöl (bis 300°), Gasöle bis 360°, Schmieröle und Pech.

Aus dem Rohbenzin scheidet man bis 70° den Petroläther ab, hauptsächlich Pentane. Dann folgen die eigentlichen Benzine, unter denen man wieder verschiedene Anteile als Leicht-, Mittel- (Ligroin) und Schwerbenzine (Putzöle, Lackbenzine) aussondert.

Das Leuchtöl (Petroleum) wird nach Reinigung in Lampen verbrannt. Die schwereren Öle werden entweder als Dieselöle oder Heizöle verbrannt, oder als Schmieröle verwendet, oder auf Benzin verarbeitet (s. u.).

Aus den amerikanischen Petroleumrückständen wird die Vaseline gewonnen; weiche, butterähnliche Masse, die im Gegensatz zu tierischen Fetten an der Luft völlig unveränderlich ist. Sie wird zu Salben und zum Schmieren von Metallteilen benutzt. Paraffin, Schmelzpunkt 46—48°, wird auch aus Erdölen, namentlich galizischen und

indischen gewonnen; ist aber meist ein Destillationsprodukt der Braunkohle; es enthält in der Hauptsache die Kohlenwasserstoffe C_{19} bis C_{39}; außerdem entsteht Fettgas, das z. B. zur Eisenbahnbeleuchtung benutzt wird. Paraffin wird meist auf Kerzen verarbeitet.

Es kommt auch natürlich vor (Erdwachs, Ozokerit, gebleicht als Ceresin). Asphalt oder Erdpech findet sich an verschiedenen Orten vor (hauptsächlich auf Trinidad); es ist ein oxydatives Umwandlungsprodukt der höheren Kohlenwasserstoffe.

Ganz ähnlich sind die Destillate, die man aus Kohlen, vor allem Braunkohle erhält, wenn man sie bei relativ niederer Temperatur „verschwelt". Neben flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen finden sich in diesem „Urteer" noch Phenole, aber kein Benzol, Naphthalin usw., im Gegensatz zum gewöhnlichen Steinkohlenteer.

Eine große Bedeutung hat neuerdings das Verfahren erlangt, aus hochsiedenden Rückständen, auch aus Destillaten von Braunkohle die niederen, sehr wertvollen Kohlenwasserstoffe herzustellen, und zwar durch Erhitzen auf ca. 500° bei hohem Druck („Kracken"). Noch wichtiger sind die Verfahren, Benzine u. ä. synthetisch herzustellen. Wir müssen hier unterscheiden die katalytische Synthese aus Gasen, d. h. $CO + H_2O$ (*Mittasch*, *Franz Fischer*) und die direkte Anlagerung von H_2 an fein verteilte Kohle unter Druck (Verflüssigung der Kohle, *Bergius*); letzteres Verfahren ist nunmehr nach einigen Abänderungen für Braunkohle seitens der I. G. Farbenindustrie in die Großfabrikation übergeführt worden; auch Schweröle werden nach dem Bergin-Verfahren zu Leichtölen hydriert.

Ferner ist es gelungen, die im Paraffin enthaltenen höheren KW-Stoffe durch katalytische Oxydation in Fettsäuren überzuführen, die zur Seifenfabrikation brauchbar sind (§ 50).

§ 39. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}.
$CH_2 : CH_2$ Äthylen
$CH_3 \cdot CH : CH_2$ Propylen
C_4H_8 Butylene (4 Isomere) usw.

Methylen CH_2 ist nicht existenzfähig.

Diese KWSe, die man **Alkene** oder **Olefine** nennt, entstehen aus den einwertigen Alkoholen durch Wasserabspaltung: $C_2H_5OH = C_2H_4 + H_2O$, oder aus den Monohaloiden durch Abspaltung von Halogenwasserstoff vermittelst alkoholischen Kalis: $C_2H_5Br = C_2H_4 + HBr$. Sie addieren leicht, Halogene, Halogenwasserstoff, Wasser usw.

Interessant sind die Ozonide durch Anlagerung von Ozon an die Doppelbindung: $>C$——$C<$, die sehr explosiv sind

```
>C———C<
 |    |
 O—O—O
```

und beim Zerfall Aldehyde und Ketone liefern.

Die niederen Glieder sind Gase, die höheren flüssig.

Äthylen, „ölbildendes Gas". Im Leuchtgas 4—5%. Verbrennt in Chlor. Ausgangsstoff für technische Herstellung von Glykol.

Seine Substitutionsprodukte leitet man vom Radikal C_2H_3—, dem Vinyl ab, z. B. C_2H_3Cl, Vinylchlorid. Sie entstehen aus Acetylen durch Anlagerung.

Propylen C_3H_6. Gas. Reichlich aus Krackgasen u. dgl. zu gewinnen. Ausgangsstoff für Synthese von Glycerin. Seine Substitutionsprodukte leiten sich ab vom Radikal C_3H_5, dem Allyl, z. B. Allylchlorid C_3H_5Cl, Allylalkohol C_3H_5OH.

Eine ganz besondere Bedeutung haben einige Kohlenwasserstoffe mit zwei Doppelbindungen in neuerer Zeit dadurch erlangt, daß sie beim Erhitzen sich polymerisieren und in künstlichen Kautschuk übergehen (§ 96). Es sind dies insbesondere Butadiën $CH_2 : CH \cdot CH : CH_2$ und Methylbutadien oder Isopren

```
CH2 : C · CH : CH2.
      |
      CH3
```

Ausgangsmaterial zur Gewinnung dieser Stoffe sind die Pentane des Rohpetroleums oder der Krackgase, resp. der Abgase des Bergin-Verfahrens (über Trimethyläthylen), oder Anlagerung von Acetylen an Aceton.

§ 40. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}. Acetylenreihe.

$CH : CH$ Acetylen.
$CH_3C : CH$ Allylen.
C_4H_6 Crotonylen usw.

Entstehen aus den Dihaloiden der Paraffine durch Abspaltung von Halogenwasserstoff mittels alkoholischen Kalis:

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} = \begin{matrix} CH \\ ||| \\ CH \end{matrix} + 2HCl.$$

Sie sind ebenfalls zu Additionsreaktionen geneigt und gehen dadurch zunächst in Olefinderivate, dann in Paraffinderivate über.

Diejenigen, welche die Gruppe — C : CH enthalten, haben die Eigentümlichkeit, sehr explosive Silber- und Kupferverbindungen zu geben, die zu ihrer Isolierung und Reinigung dienen können.

Acetylen CH : CH. Bildung: Bei der unvollständigen Verbrennung des Leuchtgases (z. B. beim Durchschlagen des Bunsenbrenners).

Darstellung: 1. Aus den Elementen bei sehr hoher Temperatur (elektrischer Lichtbogen).

2. Aus Chloroform und glühendem Kupfer oder Natrium (ganz analog wie die Paraffine aus den Mono-, die Olefine aus den Dihaloiden). $2CHCl_3 + 6Na = HC : CH + 6NaCl$.

3. Aus seiner Calciumverbindung, dem Calciumcarbid CaC_2 (aus Kalk und Kohle im elektrischen Ofen) durch Wasser. $CaC_2 + H_2O = CaO + C_2H_2$.

Eigenschaften: Gas, das mit helleuchtender, stark rußender Flamme brennt. Im reinen Zustande schwach angenehm riechend, bei gewöhnlicher Darstellung rührt der unangenehme Geruch von einer Beimengung von Phosphorwasserstoff her, ebenso die Giftigkeit.

Acetylen, das bis vor kurzem nur zu Beleuchtungszwecken und zum „autogenen Schweißen" von Eisenteilen (wie das Knallgasgebläse, s. Anorg. Ch.) benutzt wurde, fängt jetzt an, dadurch eine ungeahnte Bedeutung zu erlangen, daß es als Ausgangsmaterial für die synthetische Herstellung höchst wichtiger Stoffe dient. Man kann nämlich mit Hilfe von Katalysatoren an Acetylen Wasser anlagern und erhält so Acetaldehyd:

$$CH \equiv CH + H_2O = CH_3 \cdot C\begin{matrix} /O \\ \backslash H \end{matrix}.$$

Aus diesem kann man durch katalytische Hydrierung (Anlagerung von Wasserstoff) Äthylalkohol gewinnen; durch Oxydation Essigsäure, aus dieser durch Abspaltung von CO_2 und H_2O Aceton. Endlich kann man durch Anlagerung von Chlor die als Lösungsmittel für Fette usw. wichtigen Stoffe Trichloräthylen und Tetrachloräthan, $CHCl:CCl_2$ resp. $C_2H_2Cl_4$ erhalten. Diese Prozesse werden bereits im Großbetriebe durchgeführt und haben dort, wo billige elektrische Energie zur Verfügung steht, eine große Zukunft. Besonders ist die Alkoholgewinnung wichtig, die bisher fast ausschließlich auf Kosten von Nahrungsstoffen (Stärke) bewirkt wurde (§ 42).

Acetylen polymerisiert sich beim Durchleiten durch glühende Glasröhren zu Benzol: $3C_2H_2 = C_6H_6$.

Acetylenkupfer $C_2Cu_2 + H_2O$, roter, äußerst explosiver Niederschlag, in Wasser unlöslich (sehr empfindliche Reaktion auf Acetylen). Bildet sich manchmal in kupfernen Gasröhren und ruft dann mitunter heftige Explosionen hervor.

Allylen $CH_3 \cdot C:CH$ geht durch Addition in die Allylverbindungen über.

Polyene: KWSe mit sehr langen Ketten, sowie Alkohole und Säuren davon, die durch zahlreiche Doppelbindungen ausgezeichnet sind, finden sich vielfach in der Natur als gelbe und rote Pflanzenfarbstoffe. Ein KWS $C_{40}H_{56}$ ist das überall verbreitete Carotin, als Vertreter der Lipochrome, ähnlich Xanthophyll in Blättern; hierher gehören auch die roten Farbstoffe der Tomate, der Paprikaschote, des Orlean.

§ 41. Halogensubstitutionsprodukte. Monochlormethan, Methylchlorid CH_3Cl durch Einwirkung von Chlor auf Methan. Süßlich riechendes Gas. Kp. —23,7°. Brennt wie alle Chloralkyle mit grün gesäumter Flamme. Wird als Extraktionsmittel in der Parfümfabrikation verwendet.

Trichlormethan, **Chloroform,** $CHCl_3$. (*Liebig* 1831.) Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther löslich. Nicht brennbar. Bewirkt eingeatmet Bewußtlosigkeit (Narkose) (*Simpson* 1848). F. = —62°, Kp. = 61,5°. Sp. G. 1,53.

Bei Zutritt von Luft im Lichte zersetzlich, wobei sich das sehr giftige Phosgen $COCl_2$ bildet.

Darstellung: Fabrikmäßig aus Alkohol oder Aceton, Wasser und Chlorkalk.

Für medizinische Zwecke ganz rein aus Chloral durch Kalilauge, wird durch Ausfrierenlassen weiter gereinigt.

$$CCl_3 \cdot CHO + KOH = CCl_3H + H \cdot COOK$$

Trichloraldehyd (Chloral) Ameisens. Kali.

Es muß frei von HCl sein (Prüfung mit Silbernitrat).

Tetrachlormethan, Tetrachlorkohlenstoff CCl_4. Aus Chloroform und Chlor. Wichtiges Lösungsmittel für Fette, Harze usw.

Ganz analog Brom- und Jodderivate. Am wichtigsten **Jodoform:** Trijodmethan, CHJ_3, aus Alkohol (technisch auch aus Aceton), Jod und Kalilauge. Gelbes Pulver. F. 119°. Unlöslich in Wasser, eigentümlich riechend. Wichtiges Antisepticum.

Äthylchlorid, Chloräthyl, C_2H_5Cl, Kp. 12,2°; wird zur lokalen Anästhesie durch Kälteerzeugung bei kleinen Operationen verwendet, auch in Mischung mit Methylchlorid. Auf die Haut gebracht, verdunstet es seiner niedrigen Siedetemperatur halber sehr schnell und erzeugt intensive Kälteempfindung und dadurch Schmerzlosigkeit (lokale Anästhesie). Äthylbromid verwendet man gelegentlich zu kurzen Narkosen.

Tetrachloräthan, $CHCl_2 \cdot CHCl_2$, aus Acetylen + Chlor, Trichloräthylen $CCl_2 : CHCl$ u. a. sind technisch wichtig als Extraktionsmittel für Fette und zur Vulkanisierung des Kautschuks. Nicht feuergefährlich, aber nicht ungiftig. Die Chloride höherer Alkane, besonders Pentylchloride, werden aus den Erdgasen, Krackgasen usw. jetzt im großen hergestellt und zu weiteren Synthesen, besonders von Isopren und Amylalkoholen benutzt.

Einwertige Alkohole

§ 42. Die einwertigen Alkohole haben nur eine Hydroxylgruppe. Synthetisch zu erhalten aus den Alkylhaloiden durch Wasser oder Alkalien (praktisch nimmt man das Alkyljodid + feuchtes Ag_2O). Die niederen Alkohole sind mit Wasser mischbar, dann nimmt die Löslichkeit schnell ab: Amylalkohol ist ölig und nur noch

1 : 40 löslich; von C_{12} an sind sie fest, paraffinähnlich. Es steigt auch die Giftigkeit der flüssigen Alkohole mit dem Molekulargewicht vom Äthylalkohol an (die festen werden garnicht aufgenommen und sind mithin ungiftig); nur der sehr giftige Methylalkohol nimmt eine Sonderstellung ein; seine Giftigkeit ist eine spezifische, von der narkotischen Wirkung der anderen Alkohole abweichende (Sehnervenerkrankung, Blindheit).

Das H der OH-Gruppe ist durch Metall ersetzbar: Natriumäthylat $C_2H_5O \cdot Na$. Weißes Pulver, sehr reaktionsfähig.

Methanol, (Methylalkohol, Holzgeist, Carbinol) CH_3OH. Bildung: Bei der trockenen Destillation des Holzes (*Boyle* 1661). (Dabei entsteht außerdem Essigsäure, Aceton, Holzteer usw., Holzkohle bleibt zurück.) Rein dargestellt aus seinem Oxalsäureester. Methanol wird heute im großen dargestellt aus $CO + H_2$ (Wassergas) durch Erhitzen unter Druck mit bestimmten Katalysatoren (I. G. Farbenindustrie A.-G.).

Eigenschaften: Farblose, leicht bewegliche, mit W. mischbare Flüssigkeit, brennt mit sehr schwach leuchtender Flamme, löst Fette usw., Kp. 65°. Sehr giftig. Durch Oxydation aus ihm Formaldehyd HCHO und Ameisensäure (§ 15).

Äthylalkohol, gewöhnlicher Alkohol, Weingeist, C_2H_5OH, ist eine wasserhelle, angenehm riechende, brennend schmeckende Flüssigkeit, vom spez. G. 0,79 und Kp. 78,3°; er wirkt desinfizierend, ist mit Wasser und Äther mischbar, gutes Lösungsmittel für Fette, Harze, Farbstoffe.

Bei der Mischung mit W. tritt eine geringe Volumverminderung ein: 54 Alk. + 50 W. = 100 Mischung. Infolgedessen bedarf die Alkoholmessung mit Hilfe des Sp. G. immer einer Korrektur, so daß man bestimmt geeichte Aräometer (Alkoholometer) anwenden muß. Alkohol dient außer als Genußmittel und Lösungsmittel für viele technische Zwecke als Ausgangsmaterial für viele wichtige Stoffe: Chloroform, Chloral usw. Ferner in Gemischen mit Benzol usw. als Treibmittel für Explosionsmotore.

Bildung außer nach der gewöhnlichen Alkoholsynthese aus Jodäthan vor allem bei der Gärung aus dem Zucker durch Hefe.

Dabei zerfällt der Zucker schließlich in Äthylalkohol und Kohlendioxyd:

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_5OH + 2CO_2.$$ (Näheres s. § 78.)

Die Gärung verläuft am besten bei 25—30° C und muß in verdünnter Lösung vorgenommen werden, da Alkohol in Lösungen von mehr als höchstens 18% giftig auf die Hefe wirkt. Der Alkohol wird dann durch mehrfaches Destillieren (Rektifikation) gereinigt. Dadurch erhält man ihn nie ganz wasserfrei. Ganz reiner, absoluter Alkohol wird durch Destillation über geglühtem Ätzkalk erhalten. Ferner kann man Alkohol gewinnen, indem man das aus Calciumcarbid gewonnene Acetylen durch katalytische Prozesse in Alkohol überführt. Dies Verfahren hat anscheinend eine große Zukunft (§ 40).

Produkte der alkoholischen Gärung. Spiritus nennt man den wasserhaltigen Äthylalkohol, der im Brennereigewerbe erzeugt wird. Als hauptsächlicher Rohstoff dienen die Kartoffeln resp. die in ihnen enthaltene Stärke. Die Kartoffeln werden zuerst weichgedämpft und dann durch Dampfdruck aus dem unten konisch zulaufenden Gefäß durch eine Röhre in das Maischgefäß abgeblasen. Auf diesem Wege werden sie durch Zerkleinerungsvorrichtungen gleichzeitig in Brei verwandelt. Diesem Brei wird nun gekeimtes Malz zugesetzt, das durch ein Ferment, die Diastase oder Amylase, die Kartoffelstärke spaltet und in gärungsfähigen Zucker überführt. Dieser „Maische" wird Hefe zugesetzt und die Gärung bei niederer Temperatur (nicht über 33°) vorgenommen. Der entstandene Äthylalkohol, dem noch Fuselöle, Glycerin, Bernsteinsäure, Acetaldehyd usw. beigemengt sind, wird abdestilliert und durch mehrfache fraktionierte Destillation in „Kolonnenapparaten" gereinigt. Dieser „Sprit" enthält dann 96—98% absoluten Alkohol. Das Hauptnebenprodukt sind die sehr giftigen Fuselöle, fast ganz aus isomeren Amylalkoholen (s. u.) bestehend. Sie werden jetzt aus dem zu Genußzwecken bestimmten Spiritus völlig entfernt und in der Technik viel benutzt. Da jedes zuckerhaltige Material, wenn es nicht durch giftige Sub-

stanzen die Entwicklung der Hefekeime ausschließt, zu Alkohol vergoren werden kann, hat man sich bemüht, andere Quellen der Alkoholgewinnung zu erschließen. In anderen Ländern wird z. B. Mais, Zuckerrohr u. dgl. auf Spiritus verarbeitet. Eine der wichtigsten sind die Cellulose enthaltenden Stoffe, die bei Behandlung mit Säuren Zucker liefern (§ 80). In der Tat kann man aus Holz nach der Aufspaltung Alkohol gewinnen; und zwar benutzt man entweder Holzabfälle, z. B. Sägespäne, oder man verwendet die „Ablaugen" der Zellstoffabrikation (Pappe, Papier usw.), bei der z. B. mit schwefliger Säure aufgeschlossen wird; nach dem Abtreiben des SO_2 sind diese zuckerhaltigen Laugen gärfähig (Sulfitsprit).

Ganz ähnlich ist die Darstellung von Alkohol aus Getreide (Roggen und Gerste, auch Mais). Aus Reis und Palmsaft wird Arrak gewonnen, aus Zuckerrohr Rum; auch verschiedene Obstsorten und deren Kerne dienen zur Schnapsbereitung (Kirschbranntwein, Zwetschenbranntwein, Sliwowitz usw.), ferner allerlei Wurzeln usw. Aus Wein wird der Kognak dargestellt. Liköre sind verdünnte Alkohollösungen unter Zusatz von Zucker und aromatischen Essenzen besonderer Kräuter, resp. Früchte.

Bier ist ein alkoholisches Getränk, das aus Gerste durch Vergärung des Malzzuckers mit Hilfe besonderer, jetzt in Reinkultur gezüchteter Heferassen (Sacharomyces cerevisiae) unter Zusatz von Hopfen ohne nachfolgende Destillation dargestellt wird. Man läßt zuerst die Gerste keimen, wodurch ihre Stärke durch die in den Samen vorhandene Amylase (s. oben) gespalten wird, dann wird gedarrt (bei 40—100^0), mit Wasser gekocht und Hopfenblüten zugesetzt (auf 100 Teile Malz 1,5—3 Teile), dann in den Kühlschiffen gekühlt und bei 7—12^0 nach Zusatz der Hefe vergoren (untergäriges Bier). Das „Jungbier" wird in Fässer gefüllt und der „Nachgärung" überlassen, wobei es sich klärt und durch nachträgliche Kohlensäurebildung seinen angenehm prickelnden Geschmack erhält. Je nach der Temperatur des „Darrens" ist das Bier heller oder bei hoher Darrtemperatur dunkler. Doch wird die dunkle Farbe häufig durch Karamelzusatz (Zuckercouleur) künstlich erzeugt. Gärung bei 12—15^0 liefert „obergäriges" Bier, das meist säuerlich und stärker moussierend

ist (Weißbier, Gose usw.). Auch die englischen Biere, z. B. Ale, sind obergärige Biere. Es spielen hier andere Hefe-rassen und Milchsäuregärung eine Rolle. Auch aus Weizen wird auf ähnliche Weise Bier hergestellt. Bierähnlich ist die afrikanische „Pombe“ und der russische *Kwass*.

Wein ist gegorener *Traubensaft*. Die überreifen Trauben werden ausgepreßt (gekeltert), und dann der „Most“ der Gärung durch Hefepilze überlassen, die wild an den Trauben wachsen. Neuerdings verwendet man auch hier bisweilen reingezüchtete Saccharomyces-Arten. Die „Bukettstoffe“ des Weines bilden sich besonders bei der Nachgärung unter Luftabschluß; es sind hauptsächlich *höhere Ester*. Bier enthält 3—4%, Wein 6—16, Südweine bis 20% zum Teil künstlich zugesetzten Alkohol.

Weinähnliche Getränke werden aus *Palmsaft* (*Toddy*) dargestellt, ferner aus verschiedenen *Obstsorten*; auch aus *Reis* (*Saké* der Japaner). Met ist gegorener Honig. Durch Gärung von *Milch* resp. des in ihr enthaltenen Milchzuckers entstehen ebenfalls schwach alkoholhaltige und säurehaltige Genußmittel: Kefyr, Kumys, Yoghurt usw.

Durch Einwanderung schädlicher Pilze werden die alkoholischen Getränke verdorben: Kahmigwerden, Essigbildung, Böcksen des Weines (Entwicklung von H_2S) usw. Zum Teil werden diese Schädigungen durch *Pasteurisieren* (Erwärmen auf 60—70°) verhütet.

Alkohol, der nicht zu Genußzwecken dienen soll, wird durch *Methylalkohol*, *Pyridinbasen* usw. *denaturiert* („*vergällt*“).

Propylalkohole.	C_3H_7OH, 2 Isomere:
Normalpropylalkohol	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$.
Isopropylalkohol (Dimethylcarbinol)	$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CHOH$.

Propylalkohol wird neuerdings als Ersatz für den sehr hoch besteuerten Äthylalkohol für kosmetische Essenzen usw. benutzt; ebenso Isopropylalkohol, der durch Reduktion von Aceton zu gewinnen ist.

Normal-Butylalkohol bildet sich bei der Buttersäuregärung (vgl. § 78), jedoch ist der eigentliche Gärungsbutylalkohol der Isobutylalkohol $(CH_3)_2CH \cdot CH_2OH$, der auch in den Fuselölen vorkommt. Auch die Butylalkohole werden als Lösungsmittel für Lacke usw. großindustriell erzeugt, meist durch besondere Gärungen aus stärkehaltigen Abfällen, aber auch synthetisch aus Acetylen über Crotonaldehyd $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CHO$.

Von höheren Alkoholen sind die wichtigsten die **Amylalkohole** $C_5H_{11}OH$, Hauptbestandteil der Fuselöle, werden in der Parfümfabrikation und zu Lacken verwendet, ferner zur Darstellung des medizinisch benutzten Amylnitrits und der Valeriansäure.

Sie entstehen durch die Hefewirkung aus den Eiweißabbausubstanzen der Maische, speziell aus Isoleucin, indem deren Aminogruppe durch OH ersetzt und Kohlendioxyd abgespalten wird (alkoholische Gärung der Aminosäuren, *Felix Ehrlich*).

$$R \cdot CH(NH_2) \cdot COOH + H_2O = R \cdot CH_2OH + NH_3 + CO_2.$$

Auch andere Aminosäuren der Maischen, so Tyrosin und Tryptophan liefern entsprechende Alkohole, Tyrosol und Tryptophol.

Der wichtigste ist der optisch-aktive, linksdrehende (§ 5) Amylalkohol (Methyl(2)-butanol(1)).

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} > CH \cdot CH_2OH \quad (\textit{Pasteur } 1855).$$

Amylalkohole werden im großen aus den Pentanen über die Chloride hergestellt.

Ein tertiärer Amylalkohol ist das als Schlafmittel verwendete Amylenhydrat

$$\begin{matrix} C_2H_5 \cdot C \cdot (CH_3)_2. \\ \cdot \\ OH \end{matrix}$$

Der Cetylalkohol $C_{16}H_{33}OH$ kommt im Walrat (Cetaceum) vor, einem in der Kopfhöhle der Pottwale zu findenden wachsartigen Stoff, der früher vielfach zu Kerzen verwendet wurde.

Octadecylalkohol $C_{18}H_{37}OH$ in dem Fett der Bürzeldrüse einiger Vögel; Cerylalkohol, Cerotin $C_{26}H_{53}OH$, im chinesischen Wachs; der Myricylalkohol $C_{31}H_{63}OH$ im Bienenwachs.

Von ungesättigten Alkoholen sei erwähnt der

Allylalkohol C_3H_5OH. Aus Glycerin durch Oxalsäure (Wasserabspaltung und Reduktion).

$$\underset{\text{Glycerin.}}{CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH} = CH_2 : CH \cdot CH_2OH + H_2O + O$$

Stechend riechende, die Schleimhäute heftig angreifende Flüssigkeit. Kp. 96,5°.

Höhere Alkohole mit einer oder mehreren Doppelbindungen sind wichtige Riechstoffe (ebenso ihre Aldehyde) z. B. Geraniol und das isomere Linalool, $C_{10}H_{18}O$. Phytol, der an das Chlorophyll gebundene Alkohol $C_{20}H_{40}O$, enthält nur eine Doppelbindung, sowie zahlreiche Methylgruppen.

Propargylalkohol $CH \equiv C \cdot CH_2OH$, Flüssigkeit, Kp. 114°.

§ 43. **Ester** der Alkohole mit anorganischen Säuren. An Stelle einer Metallbase tritt ein Alkyl.

Durch Alkalien werden die Ester leicht verseift (§ 12).

Äthylnitrat: Aus Alkohol und Salpetersäure.

$$C_2H_5OH + NO_2OH = NO_2 \cdot OC_2H_5 + H_2O.$$

Leicht bewegliche Flüssigkeit, fast unlöslich in Wasser. Gibt bei der Reduktion Hydroxylamin NH_2OH.

Salpetrigsäureester $NO \cdot OR$, nicht zu verwechseln mit den Nitroverbindungen der Kohlenwasserstoffe RNO_2 (§ 34), bei denen der Stickstoff direkt an C gebunden ist.

Äthylnitrit, Salpeteräther, *Spiritus aetheris nitrosi*, $C_2H_5O \cdot NO$ ist offizinell.

Am wichtigsten ist der Isoamylester der salpetrigen Säure $C_5H_{11}O \cdot NO$, **Amylnitrit,** aus Fuselöl dargestellt, eine gewürzig riechende Flüssigkeit, die in der Medizin als krampflösendes Mittel angewendet wird.

Die Schwefelsäure als eine zweibasische Säure liefert zwei Reihen von Estern (§ 12):

$$\text{Äthylschwefelsäure } SO_2 < {OC_2H_5 \atop OH}$$

entsteht beim Vermischen von Alkohol und Schwefelsäure. Ölige Flüssigkeit. Salze, z. B. Barytsalz in Wasser leicht löslich, im Gegensatz zum schwefelsauren Baryt.

Schwefelsäurediäthylester, Diäthylsulfat, $SO_2 < {OC_2H_5 \atop OC_2H_5}$ in Wasser unlösliche Flüss. Kp. 208°.

Dimethylsulfat, in der Technik zur Einführung von Methylgruppen benutzt, ist geruchlos und sehr giftig.

Ganz analog Estersäure der schwefligen Säure, $SO < {OR \atop OH}$, Alkylschweflige Säure. Damit isomer sind die Sulfosäuren, bei denen das Alkyl direkt an Schwefel, nicht an Sauerstoff gebunden ist (s. § 45).

§ 44. **Äther** sind Anhydride der Alkohole (§ 12). Man kann sie auch als Oxyde der Alkyle auffassen. Allgemeine Formel R—O—R'.

Diäthyläther, einfach Äther genannt, $(C_2H_5)_2O$. Schon *Paracelsus* bekannt, von *Gay-Lussac* genauer untersucht.

Darstellung. Aus Alkohol und konz. Schwefelsäure[1]. Als Zwischenprodukt entsteht dabei Äthylschwefelsäure.

Eigenschaften. Klare, leicht bewegliche Flüssigkeit, schwer löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol. F. —117°. Kp. 34,5°. Sp. G. = 0,72. Feuergefährlich.

Verwendung. Der Verbrauch als Lösungsmittel für Fette, Harze, Kautschuk usw. ist zugunsten anderer Lösungsmittel stark zurückgegangen. In der Medizin vor allem als wichtigstes Mittel zur Allgemeinnarkose durch Einatmung (*Morton* 1846); ferner als Anregungsmittel, und zwar mit drei Teilen Alkohol gemischt als die sog. Hoffmannstropfen, ferner als Einspritzungen zur Anregung der Herztätigkeit.

Die Äther sind den gesättigten Alkoholen isomer, so z. B. der Dimethyläther dem Äthylalkohol;

$$(CH_3)_2O \text{ isomer } C_2H_5OH.$$

Ferner gibt es auch unter den Äthern selbst Isomerien: $(C_2H_5)_2O$ (Diäthyläther) ist isomer $CH_3—O—C_3H_7$ (Methylpropyläther) usw. Diese Form der Isomerie nennt man Metamerie.

§ 45. Thioalkohole und Thioäther. Die Thioalkohole, Thiole oder Mercaptane entsprechen genau den Alkoholen, nur daß in ihnen der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. Sie entstehen aus den Alkylchloriden durch Kaliumsulfhydrat (analog wie die Alkohole durch Kaliumhydroxyd): $RCl + KSH = RSH + KCl$

oder aus Alkoholen mit P_2S_5.

Es sind Flüssigkeiten von sehr unangenehmem Geruch, fast unlöslich in Wasser. Geben charakteristische Verbindungen mit Quecksilber (Mercaptide). Daher stammt ihr Name, der aus Corpora mercurio apta umgebildet ist. Bei der Oxydation gehen sie in die Sulfosäuren über, die also das Alkyl an Schwefel gebunden enthalten:

$$RS \begin{cases} \ddot{=}O \\ =O \\ -OH \end{cases} ;$$

[1] Wegen dieser Darstellung früher und wohl auch heute noch fälschlich „Schwefeläther" genannt.

Starke Säuren; sie sind besonders in der Benzolreihe von großer Bedeutung (§ 86).

Die Sulfinsäuren haben ein O weniger: $R \cdot SO_2H$.

Methylmercaptan CH_3SH in den Darmgasen.

Die Thioäther oder Alkylsulfide sind den Äthern analog. Sie entstehen aus Alkylchlorid und Schwefelkalium.

$$2RCl + K_2S = \genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R} > S + 2KCl.$$

Bei der Oxydation geben sie erst Sulfoxyde $\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R} > SO$, dann Sulfone $\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R} > SO_2$. Sie geben mit Alkyljodiden die Sulfoniumverbindungen mit komplexem Kation $[(R_3)S]^{\cdot}$, analog den Ammoniumverbindungen (s. u.). Die Hydroxyde sind ebenfalls starke Basen.

Diäthylsulfid $(C_2H_5)_2S$. Flüssigkeit, unlöslich in Wasser.

Allylsulfid $(C_3H_5)_2S$ aus Allyljodid und Schwefelkalium, Hauptbestandteil des Knoblauchöls.

§ 46. Amine. Die Amine sind Alkylderivate des Ammoniaks. Dargestellt werden sie aus Alkylhaloiden und Ammoniak. Dabei entstehen Gemische von Mono-, Di- und Trialkylaminen, die dann erst getrennt werden müssen. Primäre Amine entstehen ferner durch Reduktion der Nitrokörper $R \cdot NO_2$ (s. u.) oder der Nitrile $R \cdot CN$.

$R \cdot NH_2$, primäres Amin, gibt mit Chloroform und Kalilauge sehr intensiv übelriechendes Isonitril:

$$R \cdot NH_2 + CCl_3H = RN : C + 3HCl,$$

ferner mit salpetriger Säure Alkohole (§ 11).

$(R)_2NH$, sekundäres Amin gibt dagegen mit salpetriger Säure Nitrosamine:

$$(R)_2NH + NOOH = (R)_2N \cdot NO + H_2O.$$

$(R)_3N$, tertiäres Amin wird durch salpetrige Säure nicht verändert.

Die freien Amine haben an sich wie NH_3 die Pseudoform, aber sie dissoziieren wie dieses in Wasser als Base und geben mit Säuren Salze, wobei anstatt des komplexen Kation $[NH_4]^{\cdot}$ ein alkyliertes Kation $[RNH_3]^{\cdot}$ resp. $[R_2NH_2]^{\cdot}$ auftritt.

$$R \cdot NH_2 + H_2O \rightleftarrows [R \cdot N(H_3)]^{\cdot}OH'$$

So gibt es also Salze $[RNH_3]Cl$ usw. Am stärksten wird

die Baseneigenschaft, wenn man dem Stickstoffrest durch Bindung an vier Alkylgruppen die Möglichkeit nimmt, durch hydrolytischen Zerfall wieder in die Pseudoform des flüchtigen Amins überzugehen. Dann bilden sich die quartären Ammoniumverbindungen mit dem Kation $[(R_4)N]^{\cdot}$, das total dissoziierte Salze bildet, z. B. $[(CH_3)_4N]^{\cdot}$, dessen Hydrate $(R)_4N \cdot OH$ also sehr starke Basen sind und sich wie KOH verhalten, z. B. an der Luft CO_2 anziehen. Diese Verbindungen entstehen aus tertiären Aminen durch Anlagerung von Alkylhaloiden, z. B.

$$(CH_3)_3N + C_2H_5J = [(CH_3)_3N(C_2H_5)]J.$$

Die Amine geben auch, wie das Ammoniak selbst, Doppelsalze z. B. mit Platinchlorid und Goldchlorid.

Die Amine sind leicht flüchtig, die niederen Glieder gasförmig; die quartären Basen sind weiße Kristallmassen.

Methylamin CH_3NH_2 in der Heringslake. Gas, Kp. -6^0. Sehr starke Base. Dimethylamin $(CH_3)_2NH$ im Holzessig. Trimethylamin in der Zuckerschlempe, Heringslake, vielfach in Pflanzen.

Biologisch wichtig sind einige Oxyamine als Bausteine der Phosphatide, so Colamin $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ in den Kephalinen, ein Dioxy-Oktadecylamin ist das Sphingosin des Sphingomyelins im Gehirn (§ 58).

Verwandt mit den Aminen sind die Alkylhydrazine, die sich vom **Hydrazin** oder Diamin $NH_2 \cdot NH_2$ durch Einführung einer Alkylgruppe ableiten. Besonders wichtig für die Untersuchung der Zucker (§ 78) sind die Hydrazine der aromatischen Reihe (z. B. Phenylhydrazin).

Nitroverbindungen, RNO_2. Isomer den Estern der salpetrigen Säure (§ 43). Aus Alkyljodid und Silbernitrit. $H_3C \cdot N\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{smallmatrix}$ Nitromethan.

Auch Repräsentanten der in der Benzolreihe so wichtigen Diazoverbindungen (§ 84) finden sich in der Fettreihe: Diazomethan $H_2C\begin{smallmatrix} \diagup N \\ \diagdown N \end{smallmatrix}\|$. Darstellung aus $CHCl_3$ und $NH_2—NH_2$. Sehr giftiges Gas.

§ 47. Phosphine und Arsine. Analog den Aminen. CH_3PH_2 Methylphosphin, CH_3AsH_2 Methylarsin. Unbeständige, nur schwach basische Stoffe; dagegen sind

auch hier die quartären Verbindungen starke Basen, z. B. die Tetraalkyl-Phosphoniumbasen $[(R)_4P]^{\cdot}$.

Zu den organischen Arsenverbindungen gehören die sehr unangenehm riechenden Kakodylverbindungen. Das Kakodyl selbst ist $As_2(CH_3)_4$. Aus arseniger Säure und Natriumacetat durch Zusammenschmelzen entsteht: $[(CH_3)_2As]_2O$ Kakodyloxyd.

Kakodylsäure $[(CH_3)_2As(O)_2]'H^{\cdot}$, therapeutisch wichtiges Arsenpräparat. Auch vom vierwertigen Silicium resp. vom Silan SiH_4 leiten sich ähnliche Verbindungen ab, z. B. $Si(C_2H_5)_4$ usw.

Metallverbindungen. Metallalkyle z. B.: Zinkäthyl $Zn(C_2H_5)_2$ aus Äthyljodid und Zink. Die Zinkalkyle werden durch Luftsauerstoff unter Entzündung, durch Wasser unter Bildung der Kohlenwasserstoffe zersetzt:

$$R_2Zn + 2H_2O = 2R \cdot H + Zn(OH)_2.$$

Andere, wie die Quecksilber- und Zinnalkyle, sind gegen Luft und Wasser beständig. Bleitetraäthyl $Pb(C_2H_5)_4$ wird in U.S.A. im großen hergestellt als Benzinzusatz, der das „Klopfen" des Motors verhindert. — Beim Zerfall durch Erhitzen entstehen die freien Radikale CH_3— und C_2H_5— (*Paneth*).

Am wichtigsten für die organische Synthese sind die leicht darstellbaren Magnesiumverbindungen, z. B. Alkylmagnesiumjodide $R \cdot Mg \cdot J$, da sie Additionsverbindungen, z. B. an Carbonylgruppen $R \cdot C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown O \cdot Mg \cdot J\end{matrix}$ ergeben, die dann in den verschiedensten Richtungen weiter umzusetzen sind (*Grignard*sche Reaktion, vgl. § 17).

Fettsäuren

$C_nH_{2n+1}COOH$ (§ 19)

$H \cdot COOH$ Ameisensäure (Ac. formicicum)
$CH_3 \cdot COOH$ Essigsäure (Ac. aceticum)
$C_2H_5 \cdot COOH$ Propionsäure
$C_3H_7 \cdot COOH$ Buttersäuren
$C_4H_9 \cdot COOH$ Valeriansäuren usw. usw.

§ 48. Ameisensäure $H \cdot COOH$. Seit 1670 bekannt. Vorkommen: In manchen Ameisen, Brennesseln, bei der Hefegärung.

Synthese: Aus $CO_2 + H_2$ durch direkte Vereinigung mittelst elektrischer Entladungen; ferner durch Oxydation von Methylalkohol, aus Chloroform und Kalilauge:

$$CHCl_3 + 4KOH = HCOOK + 2H_2O + 3KCl.$$

Technische Darstellung: Aus CO + Natronkalk bei 210° unter Druck erhält man direkt Natriumformiat, oder auch durch Verseifung (§ 11) von NaCN.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit von heftigem, die Schleimhäute stark reizendem Geruch. F. 8,3°. Kp. 101°. Mischbar mit Wasser. Erzeugt auf der Haut Blasen und Geschwüre. Kräftiges Antisepticum, das zur Konservierung von Nahrungsmitteln angewendet wird, ferner als Beize in der Färberei.

Die Ameisensäure wirkt stark reduzierend, da sie eine Aldehydgruppe enthält (OH · CHO). Durch konz. Schwefelsäure zerfällt sie in Kohlenoxyd CO und Wasser. Ihre Salze werden Formiate genannt.

Cl · COOH Chlorameisensäure (Chlorkohlensäure), nur in Form ihrer Ester bekannt.

§ 49. Essigsäure $CH_3 \cdot COOH$.

Vorkommen: In einigen pflanzlichen Säften und in gärenden Flüssigkeiten.

Synthese: durch Oxydation (§ 19) des Äthylalkohols.

Darstellung: 1. durch Gärung aus Alkohol. Alkohol geht in verdünnter Lösung (bis 15%) bei Gegenwart stickstoffhaltiger Substanzen an der Luft mit Hilfe der Essigpilze (Gattung Acetobakter), Essigmutter, in Essigsäure über. Dabei ist ein oxydierendes Ferment, Alkoholdehydrase (§ 107) tätig, die auch in tierischen Geweben aufzufinden ist.

Schnellessigfabrikation: Man feuchtet in einem Faß Buchenspäne mit Essig an und läßt dann immer neue Mengen verdünnten Alkohols zutropfen. Dann wird bei Luftzutritt durch die vorhandenen Keime der Alkohol zu Essigsäure oxydiert.

2. Durch trockene Destillation des Holzes (Holzessig). Gemengt mit Aceton, Methylalkohol usw.

Reine wasserfreie Essigsäure stellt man aus dem Na-Salz mit konzentrierter Schwefelsäure her.

3. Aus Acetylen durch katalytische Anlagerung von Wasser und Oxydation des entstehenden Acetaldehyds (Carbidessigsäure).

Eigenschaften: Reine Essigsäure ist eine stark saure, durchdringend riechende Flüssigkeit, in der Kälte zu Kristallen erstarrend, die bei 17^0 schmelzen (Eisessig). Sie ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, siedet bei 118^0. Stark ätzend.

Die Salze heißen Acetate. Natriumacetat wird zur Füllung von Thermophoren verwendet. Es schmilzt in seinem Krystallwasser und nimmt dabei Wärme auf, die es beim Erstarren langsam wieder abgibt. Ammoniumacetat. CH_3COONH_4, schweißtreibendes Arzneimittel, *Liquor ammonii acetici*. Gibt bei der Destillation unter Abspaltung von H_2O Acetamid (§ 29).

Calciumacetat, Nebenprodukt der Holzdestillation, wurde in rohem Zustande als Graukalk, Holzkalk, in großen Mengen aus Amerika importiert, zur Bereitung von Aceton (§ 54).

Ferriacetat. Tief braunrot. Offizinell: *Liquor ferri acetici* (Basisches Salz).

Aluminiumacetat (*Liquor aluminii acetici*, essigsaure Tonerde). Wird zu kühlenden Umschlägen usw. verwendet, sowie als Beize in der Färberei.

Bleiacetat. Neutrales Salz, Bleizucker. Giftig. Widerlich süß. Seine Lösung nimmt noch Bleioxyd auf und gibt den basischen Bleiessig. Wundwasser zur Kühlung z. B. bei Quetsch- und Brandwunden.

Kupferacetat im Schweinfurter Grün, das außerdem noch Kupferarsenit enthält. Sehr giftige Malerfarbe. Essigsaures Kupfer nennt man Grünspan: während die sog. Patina oder edler Grünspan (der grüne Überzug alter Bronzestatuen) aus kohlensaurem Kupfer besteht.

Äthylacetat, **Essigäther,** $CH_3COOC_2H_5$. Leicht bewegliche, erfrischend riechende Flüssigkeit. Dargestellt aus Essigsäure, Alkohol und Schwefelsäure, die als wasserentziehendes Mittel dient (Kondensation, § 8). Durch Alkalien wird es verseift.

Im Stamm substituiert sind:

$CH_2Cl \cdot COOH$ Monochloressigsäure (§ 21) durch Einwirkung von Chlor auf Essigsäure im Sonnenlicht. Rhombische Prismen. Wirkt ätzend. Ähnlich Di- und Trichloressigsäure.

Aus Chloressigsäure mit Ammoniak erhält man die Aminoessigsäure (**Glycin** oder **Glykokoll**) $CH_2(NH_2)COOH$. Farblose, süßschmeckende Kristalle (Leimsüß, γλυκόκολλον). Wichtiges Spaltungsprodukt fast aller Eiweißkörper (§ 60). Entsteht z. B. beim Kochen von Leim mit Alkalien oder Säuren.

Als Hippursäure, Benzoylglykokoll im Harn, vor allem der Herbivoren. An Cholsäure gebunden als Glykocholsäure in der Galle. Methylderivat ist das Sarkosin $CH_2 < {NHCH_3 \atop COOH}$.

Glykokoll geht durch salpetrige Säure wie alle Amine in den entsprechenden Alkohol, hier also die Oxyessigsäure oder **Glykolsäure** $CH_2OH \cdot COOH$ über.

Aus Chloressigsäure und Cyankalium entsteht die **Cyanessigsäure** $CH_2CN \cdot COOH$, die beim Verseifen in Malonsäure übergeht (§§ 21, 30). $CH_2 < {CN \atop COOH} + 2H_2O = CH_2 < {COOH \atop COOH} + NH_3$.

Höhere Fettsäuren

§ 50. Propionsäure C_2H_5COOH. Aus dem zugehörigen primären Alkohol durch Oxydation. Aus dem Nitril C_2H_5CN (Äthylcyanid) durch Verseifen.

Buttersäuren. 2 Isomere.

Normalbuttersäure.	Isobuttersäure.
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH.$	${CH_3 \atop CH_3} > CH \cdot COOH.$

Normalbuttersäure findet sich frei im Schweiß neben anderen höheren Fettsäuren; als Glycerinester in der Butter, ferner im Lebertran, im Käse.

Entsteht bei der Gärung von Zucker, Stärke usw. durch verschiedene Bakterien, auch bei der Fäulnis der Eiweißkörper. Dicke Flüssigkeit von unangenehm ranzigem Geschmack, mit Wasser mischbar. Kp. 163°.

Ihr Äthylester ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, die als Ananasäther verwendet wird (zu Fruchtbonbons).

Isobuttersäure findet sich in vielen Pflanzen, z. B. in Arnica montana, ferner im Römisch-Kamillenöl.

Valeriansäuren. 4 Isomere.

Normalvaleriansäure $CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot COOH$.

Gewöhnliche Valeriansäure, Isopropylessigsäure. $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot COOH$, technisch hergestellt aus Amylalkohol.

Im Schweiß, in Valeriana officinalis (Baldrianwurzel). Ihre Ester finden sich in bukettreichen alkoholischen Getränken. Sie finden in der Parfümerie Verwendung, einige auch in der Heilkunde als Nervenmittel (Valyl usw.).

Capronsäure $C_5H_{11}COOH$. In der Ziegenbutter.
Caprylsäure $C_7H_{15}COOH$ } in der Ziegenbutter und
Caprinsäure $C_9H_{19}COOH$ } im Kokosnußöl.

Einige höhere Fettsäuren bilden als Glycerinester die **Fette.** Das gewöhnliche tierische Fett besteht hauptsächlich aus drei Bestandteilen:

Palmitin[1]) ist der Triglycerinester der Palmitinsäure

$$3C_{15}H_{31} \cdot COOH + C_3H_5(OH)_3$$
Palmitinsäure Glycerin
$$= (C_{15}H_{31}COO)_3C_3H_5 + 3H_2O$$
Palmitin

Analog **Stearin** der Glycerinester der Stearinsäure $C_{17}H_{35}COOH$. **Olein** der Glycerinester der ungesättigten Ölsäure $C_{17}H_{33}COOH$.

Palmitin und Stearin sind fest, Olein flüssig. Je nachdem also ein Fett mehr von den ersteren oder dem letzteren enthält, ist seine Konsistenz. Schmalz und Öle enthalten mehr Olein, Talg mehr Stearin. Milchfett (Butter) enthält daneben Glycerinester niederer Fettsäuren (Buttersäure usw.). Die Pflanzenfette (Olivenöl, Kokosöl, Palmöl, Sesamöl, Baumwollsamenöl, Rüböl u. v. a.) enthalten neben den Glyceriden der Palmitin- und Ölsäure noch zahlreiche andere, zum Teil solche der ungesättigten Fettsäuren (s. u.), ebenso die Fischtrane. Die Fette sind löslich in Äther, CS_2, Benzol. Sie bilden sich im Organismus als Reservematerial, das in Zeiten ungenügender Ernährung verbraucht wird (Krankheiten, Winterschlaf); analog dienen die Fette der Pflanzensamen der Ernährung des Keimlings.

---

[1]) Richtiger als Tripalmitin usw. zu bezeichnen, da auch die Mono- und Diglyceride der Fettsäuren existieren.

Das Ranzigwerden der Fette beruht auf einer geringfügigen Verseifung und Oxydation an den ungesättigten Säuren (talgiger Geschmack).

Die Fette werden verarbeitet: Auf **Kerzen** und auf **Seife;** als Nebenprodukt entsteht Glycerin.

Zu Kerzen benutzt man die festen Fettsäuren selbst, als Stearinsäure und Palmitinsäure. Fett wird durch Ausfrierenlassen und Abpressen vom Olein befreit und der Rückstand, der also vorwiegend aus Palmitin und Stearin besteht (bei Pflanzenfetten fast nur aus Palmitin), durch Säuren oder durch gespannten Wasserdampf verseift, wobei die Ester in die freie Säure und Glycerin zerfallen. Die Säuren werden dann gereinigt und direkt auf Kerzen verarbeitet. Meist setzt man ihnen etwas Paraffin oder Wachs zu, um das Brüchigwerden zu verhindern.

Man benutzt auch ein in den Ricinussamen sich findendes Ferment, Lipase, das Fette bei gewöhnlicher Temperatur in Fettsäure und Glycerin spaltet, im Großbetrieb zur Gewinnung der beiden Produkte.

Seifen sind Kali- und Natronsalze der Fettsäuren. Man benutzt hier sowohl stearinreiche Fette (Talgseifen), als auch oleinreiche (Ölseifen). Die Fette werden mit Kalilauge oder Natronlauge verseift. Hierbei entstehen neben Glycerin die entsprechenden Salze der Fettsäuren, die Seifen. Durch Kalilauge erhält man die sog. Schmierseifen, die auch meist vorwiegend Ölsäure enthalten; durch Natron die festen Seifen. Es werden ebensowohl tierische wie pflanzliche Fette (Kokosöl, Palmöl usw.) verarbeitet.

Man erhitzt die Fette in großen Kesseln mit Natronlauge und Wasser. Läßt man dann die ganze Mischung erkalten, so fallen die Seifen aus; doch enthalten die auf diese Weise dargestellten Seifen noch sehr viel Wasser und freies Alkali. Sie sind von schlechterer Qualität und heißen Füllseifen. Die besseren Seifen werden aus der heißen Lauge mittels Kochsalz ausgesalzen, enthalten viel weniger Wasser und werden Kernseifen genannt. Die feinsten Seifen werden aus Olivenöl dargestellt (Venetianische Seife). Nach dem eben erwähnten Fermentverfahren benützt man die freien Säuren zur Seifenfabrikation. Man setzt den Seifen vielfach wohlriechende Stoffe oder auch Arzneimittel zu: Carbolseife, Teerseife, Ichthyolseife usw.

In Wasser sind die Seifen z. T. kolloidal löslich, z. T. geben sie durch hydrolytische Dissoziation etwas freies Alkali ab; die reinigende Wirkung der Seife beruht ganz vorwiegend auf der Kolloidnatur: die kolloiden Teilchen wirken durch Adsorption ablösend auf die Hautabscheidungen und die Schmutzteilchen (Kohlenruß, Staub usw.).

Ähnlich den Seifen sind die Bleisalze der Säuren, die sog. Pflaster, die durch Kochen von Fett mit Bleioxyd dargestellt und in der Medizin verwendet werden.

Palmitinsäure $C_{15}H_{31}COOH$, F. 60°, findet sich in tierischen und pflanzlichen Fetten weit verbreitet, sowohl in echten Fetten (Glyceriden) als auch in Wachsen (s. u.). Das sog. Leichenwachs bei Kadavern (Adipocire) besteht größtenteils aus palmitinsaurem Calcium.

Stearinsäure $C_{17}H_{35}COOH$. F. 69°. Hauptbestandteil des Rindertalgs.

Die **Wachse** sind nicht Glycerinester, sondern die einwertiger Alkohole. Palmitinsäurecetylester ist Hauptbestandteil des Walrats, eines in der Kopfhöhle des Pottwals vorkommenden Wachses, Palmitinsäuremyricylester findet sich im Bienenwachs.

Arachinsäure C_{20} im Erdnußöl, Rüböl, Lignocerinsäure C_{24} als Bestandteil von Gehirnlipoiden.

Cerotinsäure C_{26} ist frei der Hauptbestandteil des Bienenwachses, ihr Cerylester der des chinesischen Wachses.

Nicht zu den eigentlichen Fetten gehörig, sondern Ester eines komplizierten Alkohols, des Cholesterins, mit Ölsäure und Stearinsäure sind die Wollfette (Adeps lanae, Lanolin), die aus der ungereinigten Schafwolle dargestellt und als ausgezeichnete, weil etwas Wasser aufnehmende Salbengrundlage viel verwendet werden. Das Cholesterin enthält einen aus mehreren hydrierten Benzolringen bestehenden Kern (§ 95). Es ist der einzige tierische Vertreter der Gruppe der Sterine, von denen eine ganze Anzahl als Phytosterine im Pflanzenreich vorkommt. Cholesterin findet sich frei und als Fettsäureester im Gehirn, Blut usw. Ergosterin, ständiger Begleiter des Cholesterins, geht nach *Windaus* durch ultraviolette Bestrahlung in das antirachitische Vitamin D über.

Andere äußerlich fettähnliche Substanzen, wie Vaseline, Paraffin usw. haben chemisch nichts mit ihnen zu tun (vgl. § 38).

§ 51. Ungesättigte Säuren. Ölsäurereihe. C_nH_{2n-1} COOH.

Sie entstehen aus den Fettsäuren, wie die Olefine aus den Paraffinen: aus den Bromprodukten durch Bromwasserstoffabspaltung mit alkoholischem Kali.

Acrylsäure aus α-Brompropionsäure:

$$CH_3 \cdot CHBr \cdot COOH = CH_2 : CH \cdot COOH + HBr,$$

natürlich auch aus dem zugehörigen Aldehyd, dem Acrolein (s. u.), durch Oxydation.

Crotonsäure $CH_3 \cdot CH : CH \cdot COOH$ im Crotonsamen. 2 Stereomere (Cis—Trans-Isomerie vgl. § 5). Außerdem noch zwei Strukturisomere.

$$\underset{\text{Vinylessigsäure}}{CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot COOH} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Methacrylsäure.}}{\begin{matrix} CH_2 \searrow \\ CH_3 \nearrow \end{matrix} C \cdot COOH}$$

Letztere im Kamillenöl.

Tiglinsäure und Angelicasäure, beide $C_{11}H_{20}O_2$, in Pflanzen.

Die wichtigste Säure dieser Reihe ist die **Ölsäure** $C_{17}H_{33}COOH$. Kommt als Triglycerinester in den Fetten vor **(Olein)**. Ihr Natriumsalz ist die Venetianische Seife. Das Olein ist flüssig und bildet den Hauptbestandteil der flüssigen Fette (s. o.), z. B. des Olivenöls. Durch Verseifen wird aus dem Olein die Ölsäure hergestellt. Farbloses Öl.

Ölsäure ist leicht oxydabel, bei stärkerer Einwirkung zerfällt sie, bei geringfügiger (Luft, Talgigwerden der Fette s. § 50) geht sie in Oxystearinsäure usw. über.

Durch geringe Mengen salpetriger Säure geht sie in die stereomere Elaidinsäure über, die fest ist (wichtig für Nachweis).

Durch Einführung von 2H bei Gegenwart metallischer Katalysatoren, z. B. Nickel, kann man Ölsäure in Stearinsäure überführen. Auch andere, und auch die stärker ungesättigten Säuren, werden so zu gesättigten, festen Säuren hydriert. Technisch sehr wichtig, da die festen Fettsäuren für Kerzen und Seifen viel wertvoller sind als die Öle. Man nennt dies Härten der Öle.

Erucasäure $C_{22}H_{42}O_2$ im Rüböl. Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ im Leinöl, hat zwei doppelte Bindungen. Ricinusölsäure $C_{18}H_{34}O_3$ bildet als Glycerinester das Ricinusöl. Andere ungesättigte Säuren in Organfetten, Pflanzenölen und Fischtranen.

§ 52. Säurederivate. Acetylchlorid (§ 21) aus Essigsäure und Phosphorpentachlorid:

$$CH_3 \cdot COOH + PCl_5 = CH_3COCl + POCl_3 + HCl$$

Phosphoroxychlorid

Flüssigkeit, erstickend riechend, stark ätzend. Durch Wasser zersetzt in Salzsäure und Essigsäure. Gibt mit essigsaurem Natron Essigsäureanhydrid:

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot COONa \\ CH_3 \cdot COCl \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix} > O + NaCl.$$

Flüssigkeit, heftig riechend. Führt leicht in Alkohol- und Aminogruppen Acetylreste ein (ebenso wie Acetylchlorid):

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix} > O = \begin{matrix} CH_2O \cdot COCH_3 \\ | \\ CH_2O \cdot COCH_3 \end{matrix} + H_2O$$

Glykol + Essigsäureanhydrid = Diacetylglykol.

$$C_6H_5NH_2 + CH_3COCl = C_6H_5NH \cdot COCH_3 + HCl$$

Anilin Acetylchlorid Acetanilid.

Essigsäureanhydrid ist sehr wichtig für die Kunstseidenindustrie (Acetatseide). Herst. aus essigsaurem Na + Sulfurylchlorid.

Amide: Formamid $HCO \cdot NH_2$ (§ 21) aus ameisensaurem Ammonium und Phosphortrichlorid (Wasserabspaltung): $HCOONH_4 = HCONH_2 + H_2O$.

Geht durch weitere Wasserabspaltung in das Nitril der Ameisensäure: Blausäure, über.

$$HCONH_2 = HCN + H_2O.$$

Acetamid, aus Acetylchlorid durch Ammoniak:

$$CH_3COCl + NH_3 = CH_3CONH_2 + HCl.$$

Weiße Krystalle. Schwach basisch. Zerfällt durch Alkali oder Säure in Essigsäure und Ammoniak (Verseifung). Gibt mit Phosphorsäureanhydrid durch Wasserabspaltung Acetonitril oder Methylcyanid CH_3CN.

Von den Säureamiden leiten sich noch eine Reihe weiterer meist sehr reaktionsfähiger Stoffe ab, so die Amidchloride $RCCl_2NH_2$, die Amidine $RC\begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$ und die Hydrazide aus Säurechlorid + Hydrazin $NH_2 \cdot NH_2$ von der Formel $RC\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown NH \cdot NH_2 \end{matrix}$.

§ 53. Aldehyde. Allgemeine Formel: $RC\langle{}^{O}_{H}$.

Entstehen durch Dehydrierung der primären Alkohole (§ 15), ferner durch Reduktion aus den Carbonsäuren, indem man die Kalksalze mit ameisensaurem Kalk erhitzt (§ 18). $RCOOca^{1)} + HCOOca = RC\langle{}^{O}_{H} + CaCO_3$.

Dasselbe kann man durch Erhitzen der Säuren selbst bei Anwesenheit eines Katalysators erreichen. Eine auch technisch sehr wichtige Synthese des Acetaldehyds geht vom Acetylen aus, durch Anlagerung von Wasser.

Die Aldehyde und ebenso die Ketone geben mit Phenylhydrazin $H_2N \cdot NH \cdot C_6H_5$ sehr charakteristische Verbindungen, die besonders bei den Zuckern große Bedeutung erlangt haben (*Emil Fischer*). Man nennt sie Hydrazone.

$$R \cdot CH\boxed{O} + \boxed{H_2}N \cdot NHC_6H_5 = RCH : N \cdot NHC_6H_5 + H_2O$$

Eine sehr wichtige Reaktion der Aldehyde ist die, daß sie sich unter Einfluß von Wasser zu einem Teil oxydieren, zum anderen Teil reduzieren, so daß Alkohol und Säure entsteht.

$$\begin{matrix} R \cdot CHO \\ R \cdot CHO \end{matrix} + \left.\begin{matrix} H_2 \\ O \end{matrix}\right\} = \begin{matrix} R \cdot CH_2 \cdot OH \\ R \cdot COOH \end{matrix}$$

Diese Dismutation (*Cannizzaro*sche Reaktion) spielt anscheinend bei der Gärung (§ 78) und im tierischen Stoffwechsel eine sehr große Rolle beim Abbau der Zucker. (Näh. s. meinen Grundr. d. Biochem. 6. A. 1929.)

Formaldehyd, Methanal, $H \cdot CHO$ ist der Aldehyd der Ameisensäure.

Darstellung: Oxydation der Dämpfe von Methylalkohol durch eine glühende Kupferspirale.

Eigenschaften: Bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, Kp. -21^0. Käufliche Lösung (Formol, Formalin) enthält ca. 40%. Reduziert stark, da sehr leicht oxydierbar zu Ameisensäure. Wichtiges Desinfektionsmittel, besonders als Gas zur Raumdesinfektion, und Konservierungsmittel für anatomische Präparate.

---

1) ca = ½ Ca.

Mit Ammoniak gibt es Hexamethylentetramin, $C_6H_{12}N_4$, das als Urotropin ein wichtiger Arzneistoff (Desinfiziens der Harnwege) ist, auch in zahlreichen Kombinationen. Mit phenolischen Stoffen kondensiert es sich zu künstlichen Harzen (Bakelit) oder Gerbstoffen (Neradole), mit Casein zu der Kunsthornmasse Galalith.

Formaldehyd polymerisiert sich sehr leicht, schon in wäß. Lös. zum sog. Paraformaldehyd, der z. T. Trioxymethylen $C_3H_6O_3$ enthält. Diese Verbindungen zerfallen wieder beim trockenen Erhitzen. Mit konz. H_2SO_4 liefert F. lange Ketten echter Polymerer, Polyoxymethylene (*Staudinger*). Dagegen geht F. durch Basen in Zucker über (Formose, Gemisch mehrerer Zucker). Diese Reaktion spielt in dem Stoffwechsel der Pflanzen eine entscheidend wichtige Rolle, denn wie schon *v. Baeyer* vermutete und *Rich. Willstätter* endgültig nachwies, ist Formaldehyd das erste Assimilationsprodukt der grünen Pflanze. Diese reduziert unter Verbrauch der strahlenden Energie der Sonne das Kohlendioxyd CO_2 mit Hilfe des als Katalysator wirkenden Farbstoffes der Blätter, des Chlorophylls, zu HCHO, wobei aus dem Wasser Sauerstoff frei wird, und aus dem Formaldehyd entsteht dann Zucker und Stärke resp. Cellulose (§ 80).

Acetaldehyd $CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{smallmatrix}$ (*Scheele* 1774) aus essigsaurem und ameisensaurem Kalk (s. o.) oder aus Acetylen (§ 40) durch Anlagerung von Wasser:

$$HC \equiv CH + H_2O = CH_3 \cdot CHO.$$

Leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp. 21°. Ständiges Zwischenprodukt des biologischen Zuckerabbaues, sowohl bei höheren Lebewesen, wie auch der alkoholischen Gärung (*Neuberg*); findet sich deshalb im Vorlauf bei der Spiritusrektifikation.

Durch starkes H_2SO_4 verwandelt er sich in den polymeren **Paraldehyd** $(CH_3CHO)_3$, der als Schlafmittel verwendet wird. Kondensation in der Kälte liefert den festen Metaldehyd, der als bequem transportabler Brennstoff benutzt wird; es ist wahrscheinlich $(CH_3 \cdot CHO)_4$.

Durch Einwirkung von Chlor auf Aldehyd entsteht der Trichloraldehyd, **Chloral** $CCl_3 \cdot CHO$.

Darstellung: Man leitet Chlor in Äthylalkohol: dabei wirkt das Chlor zunächst nur oxydierend, indem es den Alkohol in Aldehyd verwandelt, dann substituierend, indem es den Aldehyd in verschiedene gechlorte Aldehyde umwandelt, die schließlich durch Destillation mit Schwefelsäure sämtlich in Chloral übergehen.

Eigenschaften: Ölige, scharf riechende Flüssigkeit. Reagiert wie ein Aldehyd, geht z. B. durch Oxydation in Trichloressigsäure über. Kalilauge spaltet es in Chloroform und ameisensaures Kali: $CCl_3CHO + KOH = CCl_3H + HCOOK$. Es addiert Wasser und bildet **Chloralhydrat** (§ 27) $CCl_3CH < {OH \atop OH}$. Weiße Krystalle von kratzendem Geschmack, leicht löslich in Wasser. Wichtiges Schlafmittel.

Crotonaldehyd $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CHO$ wird großtechnisch gewonnen als Nebenprodukt bei der Darstellung von Acetaldehyd aus Acetylen. Geht durch katalytische Hydrierung in den technisch wichtigen Normal-Butylalkohol über, durch gleichzeitige Wasseranlagerung in Butylenglykol, $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, das auf Butadiën (zur Kautschuksynthese) verarbeitet wird.

Allylaldehyd $CH_2 : CH \cdot CHO$ ist der dem Allylalkohol entsprechende ungesättigte Aldehyd; wird wegen seines stechenden, die Schleimhäute schon in geringen Mengen heftig reizenden Geruchs als **Acrolein** (acer scharf, olere riechen) bezeichnet.

Entsteht bei der Destillation von Glycerin und auch der Fette. Der Geruch beim Auslöschen einer Kerze und des angebrannten Fettes rührt von Acrolein her. Aus seinem Dibromid $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CHO$ hat *Emil Fischer* synthetisch Traubenzucker aufgebaut (§ 78). Ein wichtiger ungesättigter Aldehyd mit zwei Doppelbindungen ist das Citral $C_{10}H_{16}O$. Riechstoff verschiedener ätherischer Öle (vgl. §§ 42, 96).

§ 54. Ketone. Allgemeine Formel $R \cdot CO \cdot R'$. Entstehen bei der Oxydation sekundärer Alkohole. Ihre wichtigste allgemeine Synthese ist aber Abspaltung von CO_2 aus zwei Molekülen Säure, gewöhnlich über die Kalksalze (§ 18). Auch ein Mol. einer zweibasischen Säure liefert so ganz generell ein Keton, das dann das Carbonyl in einem Ringe stehen hat, z. B.

$$CH_2 < {CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO \atop CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO} > Ca \rightarrow CH_2 < {CH_2 \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CH_2} > CO.$$

Neuerdings wird diese CO_2-Abspaltung auch an den Säuren selbst durch Überhitzung an Kontaktsubstanzen durchgeführt, so aus Essigsäure zu Aceton:

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot \boxed{COO}\,H \\ CH_3 \cdot CO\,\boxed{OH} \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CO.$$

Auch sie geben mit Phenylhydrazin Hydrazone:

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} > CO + H_2N \cdot NH \cdot C_6H_5 = \begin{matrix} R \\ R \end{matrix} > C : N \cdot NHC_6H_5.$$

Dimethylketon: **Aceton** $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$.

Entsteht bei der trockenen Destillation des Holzes.

Darstellung: Aus essigsaurem Kalk durch trockene Destillation, resp. Essigsäure allein an Kontaktsubstanzen (Tonerde); man kann auch direkt aus Acetylen und Wasserdampf mit besonderen Katalysatoren Aceton gewinnen.

Bildet sich im Organismus als abnormes Stoffwechselprodukt, insgemein mit Acetessigsäure (§ 59) und β-Oxybuttersäure, z. B. bei Diabetes mellitus. Kommt dann im Harn vor (Acetonurie), ebenso in der Atemluft.

Farblose, obstartig riechende Flüssigkeit. Kp. 56°.

Aceton wird fabrikmäßig in großen Mengen dargestellt, da es als Lösungsmittel für Harze usw., zur Darstellung von Chloroform, Isopropylalkohol usw. gebraucht wird. Neben dem als Nebenprodukt der Holzbearbeitung gewonnenen essigsauren Kalk (Graukalk § 49), dient als Ausgangsmaterial Acetylen aus Calciumcarbid.

§ 55. Mehrwertige Alkohole entstehen ganz analog den einwertigen aus den Dihaloiden der Grenzkohlenwasserstoffe und zeigen alle Reaktionen der einwertigen Alkohole.

$$\textbf{Glykol}\ \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH. \end{matrix}$$

Aus Äthylenbromid und kohlensaurem Kali oder durch Oxydation von Äthylen: $CH_2 : CH_2 + H_2O + O = CH_2OH \cdot CH_2OH$ (Oxydationsprodukte s. § 27, 28). Flüssigkeit, Kp. 198°, süß schmeckend.

Technisch hergestellt aus Äthylen (Abgase der Erdöl-Raffination) über Äthylendichlorid. In großen Mengen verw. als Glycerinersatz, bes. auch das Dinitroglykol als Sprengstoff an Stelle von Nitroglycerin.

Der einfachste Oxyaldehyd ist der Glykolaldehyd $CH_2OH \cdot CHO$, der als der einfachste Zucker aufzufassen ist.

Ein zweiwertiger Aldehyd ist das **Glyoxal**, $CHO \cdot CHO$, das aus Glykol durch vorsichtige Oxydation entsteht, auch aus Acetylen durch Ozon gewonnen wird.

Es kann zwei Moleküle Blausäure anlagern (§ 18) und bildet ein Dicyanhydrin:

$$\begin{array}{l} CH < {OH \atop CN} \\ | \\ CH < {OH \atop CN} \end{array}$$

Dies ist das Nitril der Weinsäure, in die es beim Verseifen übergeht.

Methylglyoxal $CH_3 \cdot CO \cdot CHO$ ist das wichtigste Zwischenprodukt bei dem biologischen Abbau der Zucker (§ 78). Geht durch Oxydation in Brenztraubensäure (§ 59) über.

§ 56. Ein dreiwertiger Alkohol ist das **Glycerin**

$$CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH.$$

Historisches: 1779 von *Scheele* entdeckt.

Vorkommen: Als Ester in den Fetten; ferner als Nebenprodukt bei der alkoholischen Gärung.

Synthese: Nach ganz normaler Reaktion aus Propyltrijodid, resp. Chlorid (Trichlorhydrin)

$$CH_2J \cdot CHJ \cdot CH_2J + 3H_2O$$
$$= CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH + 3HJ.$$

Darstellung: durch **Verseifung der Fette** mit Schwefelsäure oder Natronlauge. Im ersten Fall findet sich das Glycerin als Schwefelsäureester in der Lösung. Dieser wird durch Kochen mit Kalk zerlegt, der schwefelsaure Kalk abfiltriert und das Glycerin mit Wasserdampf überdestilliert und gereinigt. Eine andere Darstellung ist Spaltung der Fette durch das Enzym des Ricinussamens (§ 50).

Man kann Glycerin auch durch bestimmt geleitete Gärungen aus Melasse u. dgl., sowie aus Propylen $CH_3 \cdot CH : CH_2$ über Trichlorpropan gewinnen. Propylen ist aus Erdgasen u. dgl. leicht zugänglich.

Eigenschaften. Farblose, zähe Flüssigkeit, vom Sp. G. 1,27, erstarrt erst bei starker Kälte. F. = —17°. Rein süßer Geschmack, ungiftig. Löst sich nicht in Äther,

ist aber in jedem Verhältnis mit Alkohol und Wasser mischbar.

Verwendung: Als Zuckersurrogat zu Likören, Kunstweinen usw. Wegen seiner Eigenschaft, nicht einzutrocknen, zu Stempelfarben und, mit Leim gemischt, zu Buchdruckwalzen; als „Sperrflüssigkeit" für Gasuhren, da es nicht einfriert. Ferner zu Seifen, als Heilmittel, vor allem aber zur Darstellung von Nitroglycerin und in der Farbstofftechnik. Am wichtigsten sind die Ester, die das Glycerin als dreiwertiger Alkohol bildet.

Ester der Salpetersäure. **Nitroglycerin** = Glyceryltrinitrat.

$$C_3H_5\begin{cases}ONO_2\\ONO_2\\ONO_2\end{cases}.$$

Darstellung: Aus Glycerin, konz. Schwefelsäure und Salpetersäure.

Eigenschaften: Farbloses Öl, in Wasser unlöslich. Sp. G. 1,6. F. 13°. Giftig. Verbrennt ohne Explosion, explodiert aber bei Stoß oder Schlag aufs heftigste.

Verwendung: Man läßt es von Kieselgur (Infusorienerde) aufsaugen. Dann bildet es das sog. **Dynamit,** das gegen Stoß unempfindlich ist und nur durch „Initialzünder", z. B. Bleiazid oder Knallquecksilber (§ 70) zur Explosion gebracht werden kann. Eine Mischung mit 7% Kollodiumwolle ist die Sprenggelatine. Nitroglycerin wird auch in der Heilkunde bei Gefäßkrämpfen (Angina pectoris) angewendet.

Physiologisch wichtig sind die Ester mit Phosphorsäure: Glycerinphosphorsäure ist ein wesentlicher Bestandteil sehr wichtiger Zellstoffe, der Phosphatide (Lecithine usw. § 58).

Über die Fettsäureester s. § 50.

§ 57. Vier- und höherwertige Alkohole. Feste Krystalle von süßem Geschmack.

Ein vierwertiger Alkohol ist der Erythrit $C_4H_6(OH)_4$, der in vielen Flechten vorkommt, und zwar als Ester der Orsellinsäure.

Fünfwertige Alkohole, Pentite, $C_5H_7(OH)_5$. Es gibt verschiedene stereomere Pentite: Arabit aus der zugehörigen Ara-

binose durch Reduktion (d-Arabit und l-Arabit, optisch aktiv). Xylit analog aus Xylose. Adonit analog aus Ribose, kommt auch in der Natur vor.

Sechswertige Alkohole, Hexite. $C_6H_8(OH)_6$.

Mannit in vielen Pflanzen; hauptsächlich im Saft der Mannaesche Fraxinus ornus. Entsteht durch Reduktion von Fruchtzucker und bei der „schleimigen Gärung" aus Traubenzucker. Schmeckt süß.

Auch hier kennt man d-Mannit (natürlich vorkommend) und l-Mannit. Ersterer dreht die Ebene des polarisierten Lichts nach rechts, letzterer nach links.

Ihm stereomer: Sorbit. In den Vogelbeeren; durch Reduktion von Traubenzucker. Dulcit, vielfach in der Natur. Durch Reduktion von Galaktose.

Siebenwertig ist der Perseit, $C_7H_9(OH)_7$, in den Samen von Persea gratissima. Synthetisch dargestellt von *E. Fischer* aus Zuckern. Acht- und neunwertige Alkohole, z. B. Mannooktit, Mannononit, von *E. Fischer* synthetisch hergestellt.

§ 58. Kompliziertere Aminoverbindungen. Die mehrsäurigen Amine haben mehrere NH_2-Gruppen. Entstehen aus den entspr. Haloiden durch Ammoniak.

$$\begin{array}{l} CH_2 - NH_2 \\ | \\ CH_2 - NH_2 \end{array} \quad \text{Äthylendiamin.}$$

Einige höhere entstehen bei der Fäulnis der Eiweißstoffe durch Abspaltung von CO_2 aus den Aminosäuren (§ 60), so aus Ornithin Putrescin, Tetramethylendiamin $NH_2(CH_2)_4NH_2$ und aus Lysin Cadaverin (Pentamethylendiamin) $NH_2(CH_2)_5NH_2$.

Im menschlichen Organismus findet sich Cholin, Trimethyl-oxäthylammoniumhydroxyd: Additionsprodukt von Trimethylamin und Glykol;

$$N \begin{array}{l} (CH_3)_3 \\ - CH_2 \cdot CH_2OH \\ \diagdown OH \end{array}$$

besser als Betain zu schreiben (§ 60): $[(CH_3)_3N(CH_2 \cdot CH_2OH)]OH$: in fast allen Geweben. In einer esterartigen Verbindung mit Glycerinphosphorsäure und Fett-

6*

säuren (Stearinsäure u. a.) bildet es das Lecithin, das im Eidotter, im Gehirn vorkommt und eine große Bedeutung im Zellstoffwechsel besitzt. Es ist aber noch nicht mit Sicherheit rein dargestellt. Wahrscheinlich ist das sog. Lecithin ein Gemisch mehrerer ähnlich gebauter Stoffe von folgendem Grundtypus

$$\text{Glycerin}\left\{\begin{array}{l} CH_2 — \text{Fettsäure} \\ | \\ CH — \text{Fettsäure} \\ | \\ CH_2 — \text{Phosphorsäure} — \text{Cholin.} \end{array}\right.$$

Schon bei diesem „Normaltyp" des Lecithins können verschiedene Fettsäuren vorhanden sein; es gibt aber außerdem noch eine ganze Reihe ähnlicher Stoffe (Phosphatide), z. B. im Gehirn, die auch andere Basen enthalten, z. B. den Aminoäthylalkohol $CH_2(NH_2) \cdot CH_2OH$, Colamin, in den Kephalinen. Sphingomyelin enthält als Base Sphingosin.

Ein Produkt, das aus dem Cholin durch Wasserabspaltung entsteht, ist das Trimethylvinylammoniumhydroxyd, Neurin, ein heftiges Leichengift (Ptomain). $(CH_3)_3N < \begin{array}{l} CH : CH_2 \\ OH \end{array}.$

Taurin, Aminoäthylsulfosäure, $\begin{array}{l} CH_2 \cdot NH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot SO_3H \end{array}$, an Cholsäure gebunden als Taurocholsäure in der Galle, entsteht im Tierkörper aus dem Cystin der Eiweißstoffe (§ 105).

§ 59. Alkoholsäuren. Die Alkoholsäuren oder Oxysäuren vereinigen die Charaktere einer Säure mit denen eines Alkohols. Sie entstehen ganz normalerweise nach denselben Reaktionen, wie die OH-Gruppe im allgemeinen, also aus den Haloiden der Fettsäuren durch Alkalien (Wasseraufnahme), ferner aus den Aminosäuren durch salpetrige Säure usw. Eine besondere Synthese ist die aus den Oxynitrilen oder Cyanhydrinen (aus Aldehyden + HCN, § 17).

Oxyessigsäure, **Glykolsäure** aus Monochloressigsäure oder durch Oxydation des Glykols. Findet sich in unreifen Früchten. Geht bei weiterer Oxydation in Oxalsäure über (§ 27).

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ COOH \end{array} + 2O = \begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH \end{array} + H_2O.$$

Oxypropionsäuren; Milchsäuren:

a) α-Oxypropionsäure, **gewöhnliche Milchsäure,** Äthylidenmilchsäure (*Scheele* 1780).

$$CH_3 \cdot CHOH \cdot COOH.$$

Vorkommen: Milchsäure ist das Hauptprodukt jedes sauerstofflosen (anoxybiontischen) Zuckerabbaues (§ 76a); sie findet sich also einerseits bei allen bakteriellen „sauren Gärungen", so in saurer Milch, sauren Gurken, im Sauerkraut, im abnormen Magensaft; andererseits in allen tierischen Geweben, vor allem im Muskel (s. u.).

Synthese: Aus α-Brompropionsäure durch Alkalien. Aus Acetaldehyd über das Cyanhydrin.

Darstellung: Man läßt Rohrzucker gären oder verwendet saure Molken, und isoliert die Milchsäure als Zinksalz, das dann durch H_2S zerlegt wird.

Eigenschaften: Milchsäure ist nur in wasserhaltigem Zustand als dicke Flüssigkeit beständig, die beim Eintrocknen z. T. in Anhydride übergeht.

Die konzentrierte Lösung von Milchsäure wirkt energisch ätzend. Die Milchsäure enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom (§ 5), das vier verschiedene Gruppen gebunden hat:

$$\begin{array}{c} OH \\ | \\ CH_3 - C - H \\ | \\ COOH \end{array}$$

folglich gibt es zwei stereomere Modifikationen. Die gewöhnliche Milchsäure (Gärungsmilchsäure) ist ein Gemisch beider; die rechtsdrehende Modifikation ist die sog. Fleischmilchsäure, die im Tierkörper (Muskeln usw.) sich findet. Nach ihrer Konfiguration gehört sie zur Linksreihe, wird also als l(+)-Milchsäure bezeichnet (§ 5).

Bei den Bakteriengärungen entsteht meist die racemische Mischform, d,l-Milchsäure, aber auch die l- oder d-Form überwiegend in verschiedenen Verhältnissen bei manchen Gärungen.

Die Milchsäuregärung aus Zuckern wird durch eine ganze Reihe von Bakterien verursacht, so z. B. Bac.

acidi lactici. Die Zersetzung von Zucker in Milchsäure durch ein Ferment spielt auch bei der Umwandlung des Zuckers im Stoffwechsel der Tiere eine große Rolle; die Milchsäure ist eine sehr wichtige Substanz im Körper, namentlich für den Ablauf der Muskelkontraktion; sie ist das ständige Produkt des sauerstofflosen, anoxybiontischen Zuckerabbaus, der Glykolyse (s. meinen Grundriß der Biochemie, VI. Aufl., 1929 und Lehrbuch der Enzyme 1927).

b) β-Oxypropionsäure, Äthylenmilchsäure, Hydracrylsäure: $CH_2OH \cdot CH_2 \cdot COOH$ aus β-Brompropionsäure, geht durch Wasserabspaltung in Acrylsäure über.

l-β-Oxybuttersäure $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot COOH$, als wichtiger Harnbestandteil bei schwerer Zuckerkrankheit und anderen Stoffwechselstörungen (Acidosis). Entsteht wohl durch Reduktion aus Acetessigsäure (s. unten).

Die γ-Oxysäuren sind dadurch bemerkenswert, daß sie sehr leicht in innere Anhydride, die Lactone, übergehen.

$$RCHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow \begin{array}{l} RCH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ \;\;| \qquad\qquad\;\; | \\ \;O\;\text{—————}\;CO \end{array} + H_2O.$$

Die Oxysäuren stehen in nahen chemischen und physiologischen Beziehungen zu den **Ketonsäuren,** in die sie als sekundäre Alkohole (§ 18) bei der Dehydrierung übergehen.

Die einfachste ist die Brenztraubensäure, die aus Milchsäure entsteht:

$$CH_3 \cdot CHOH \cdot COOH + O = CH_3 \cdot CO \cdot COOH + H_2O.$$

Sie entsteht auch durch trockene Destillation der Traubensäure (daher der Name). Sie ist wichtig als ständiges Zwischenprodukt des Zuckerabbaues sowohl bei der alkoholischen Gärung, wie des oxydativen Totalabbaues; sie entsteht aus Methylglyoxal $CH_3 \cdot CO \cdot CHO$ und geht durch CO_2-Abspaltung in Acetaldehyd über, dieser wird entweder zu Äthylalkohol reduziert oder weiter oxydiert.

Aus β-Oxybuttersäure entsteht **Acetessigsäure** $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$. Dieser Stoff ist physiologisch sehr wichtig insofern, als er wahrscheinlich ein normales Stoffwechselzwischenprodukt der Fettsäuren und auch der Aminosäuren darstellt. In der Norm wird sie weiter zersetzt; bei pathologischen Zuständen (Diabetes) bleibt sie

unzersetzt, resp. geht durch Reduktion in β-Oxybuttersäure über, mit der sie dann zusammen im Harn erscheint. Ferner entsteht durch Abspaltung von CO_2 Aceton (§ 54). (Näh. s. m. Grundriß der Biochemie.)

Wahrscheinlich entstehen im Stoffwechsel vorübergehend noch andere Ketonsäuren aus den Aminosäuren durch Oxydation, doch ist darüber Sicheres noch nicht bekannt.

Eine γ-Ketonsäure ist die Lävulinsäure

$$CH_3CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH.$$

Entsteht durch Kochen aller Hexosen mit HCl.

Bei den Ketonsäuren ist besonders auffallend und am besten erforscht eine besondere Form der Isomerie, die man als Tautomerie bezeichnet hat. Sie zeigt sich darin, daß eine scheinbar einheitliche Substanz in ihren Derivaten in zwei völlig verschiedenen stabilen isomeren Formen auftritt (s. a. bei Cyanverbindungen § 68). Wo man aber die Sache genauer untersucht hat, fand man, daß auch schon die anscheinend einheitliche Ursubstanz beide Formen enthält, die aber in einem sehr empfindlichen Gleichgewicht stehen und durch Bindungswechsel, Desmotropie, sehr leicht ineinander übergehen. Wird nun bei einer Reaktion die eine Form zuerst verbraucht, so bildet sie sich immer aus der anderen neu, so daß die ganze Menge scheinbar nur nach einer Richtung reagiert. So besteht z. B. der Acetessigester aus zwei Substanzen, von denen die eine ein wirkliches Keton, die andere ein ungesättigter Alkohol ist:

$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOR$	$CH_3 \cdot C(OH) : CH \cdot COOR$
Ketoform	Enolform

Bei den Estern selbst sind beide Formen gemischt, wie sich durch schonende Reaktionen exakt bestimmen läßt (*K. H. Meyer*); in einigen Fällen kann man sie sogar rein darstellen. In den Derivaten sind aber beide Reihen durchaus verschieden und beständig. Diese Erscheinung ist für das Verständnis vieler chemischer Vorgänge von großer Wichtigkeit.

So spielen auch biochemisch die Enolformen von Methylglyoxal und Brenztraubensäure eine Rolle, $CH_2 : C(OH) \cdot CHO$ resp. $CH_2 : C(OH) \cdot COOH$. Die Enolform des Acetessigesters dient zu

den verschiedensten Synthesen, indem das H der OH-Gruppe substituiert und dann das Produkt aufgespalten wird (vgl. § 62).

§ 60. Aminosäuren sind sehr wichtig als Spaltprodukte der Eiweißsubstanzen (§ 106). Alle aus Proteinen gewonnenen Aminosäuren außer Glykokoll sind optisch aktiv und gehören trotz verschiedener Drehung zur l-Reihe. Von Säuren der Fettreihe finden sich außer Glykokoll (§ 49) noch:

l(—)-Aminopropionsäure (Alanin), nebst ihrem Phenylderivat (Phenylalanin) und Oxyphenylderivat (l(—)-Tyrosin). Aminovaleriansäure (Valin). Aminocapronsäuren (**l(—)-Leucin** und l(+)-Isoleucin).

Ferner auch Diaminosäuren: Diaminovaleriansäure (Ornithin), Diaminocapronsäure **(Lysin).** Ein kompliziertes Derivat des Ornithins ist das **l(+)-Arginin.**

Auch Aminoderivate zweibasischer Säuren, Asparaginsäure und Glutaminsäure finden sich bei der Eiweißspaltung.

Eine Aminomilchsäure ist das Serin, ebenfalls ein Eiweißspaltprodukt. $CH_2(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$.

Analog das l(—)-Cystein, Aminothiomilchsäure $SH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$. Leicht zu dehydrieren zu **l(—)-Cystin,** einem wichtigen schwefelhaltigen Eiweißspaltprodukt.

$$\begin{array}{l} S \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H \\ | \\ S \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H \end{array}$$

Andere Aminosäuren leiten sich von ringförmigen Gebilden ab, so Prolin, Histidin, Tryptophan (vgl. §§ 100, 101).

Die Aminosäuren sind amphotere Stoffe, d. h. sie geben in wäßriger Lösung sowohl Anionen wie Kationen ab, verbinden sich sowohl mit Säuren wie auch mit Basen.

Infolgedessen ist die übliche Formel $R \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$ nicht geeignet, ihre wahre Struktur auszudrücken. Man faßt sie heute meist als sog. Dipol-Gebilde auf, die im gelösten Zustande sowohl Anion wie Kation enthalten, also $+H_3N \cdot CH(R) \cdot COO$. Im wasserfreien Zustande haben sie auch vielleicht Ringstruktur

$$\begin{array}{ll} H_3N — & CH \cdot R. \\ | & | \\ O — & CO \end{array}$$

Als Basen werden sie dann zum komplexen Kation

$[H_3N \cdot CH(R) \cdot (COOH)]Cl$, als Säuren zum Anion $[H_2N \cdot CHR \cdot COO]Na$. Analog wie die Amine bilden sie auch quartäre Basen, die Betaine, die vielfach in der Natur vorkommen; das Betain selbst (in der Rübe, Beta) ist Trimethylglykokoll $^{+}(CH_3)_3 \cdot N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O^{-}$, z. B. als Chlorhydrat: $[(CH_3)_3 \cdot N \cdot CH_2 \cdot COOH]Cl$.

Durch systematische Aneinanderkupplung von Aminosäuren ist es *Emil Fischer* gelungen, Substanzen zu gewinnen, die er **Polypeptide** nennt, in denen die Carboxylgruppe einer Aminosäure säureamidartig mit der Aminogruppe einer anderen verbunden ist, z. B. Alanylglykokoll:

$$CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot \mathbf{CO} \cdot \mathbf{NH} \cdot CH_2 \cdot CO_2H.$$

So sind schon bis zu 18 Aminosäuren aneinander gebunden worden. Die so erhaltenen Substanzen gleichen in einigen Eigenschaften den Albumosen und Peptonen, die durch schwachen Abbau des Eiweiß, z. B. durch das Pepsin des Magens entstehen. Sie zeigen verschiedene eiweißähnliche Reaktionen (Biuretreaktion, Aussalzung mit Ammonsulfat, Spaltbarkeit durch Fermente). Man hat einige Polypeptide auch aus dem Gemisch beim Abbau der Proteine isolieren können. Es ist also mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß die Proteine aus solchen Polypeptiden mit langen Ketten bestehen, die in den eigentlichen Proteinen noch durch Nebenvalenzen zur kolloiden „Micelle“ verknüpft sind. Ein Tripeptid von Cystin, Glykokoll und Glutaminsäure kommt als Glutathion in allen Zellen vor.

§ 61. Zweibasische Säuren.

Oxalsäure $\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix}$

Vorkommen: Frei und in Salzen in vielen Pflanzen, namentlich im Rhabarber und Sauerklee (Oxalis acetosella); als Calciumsalz u. a. in den Blasensteinen, bisweilen im Harn.

Synthesen: 1. direkt aus Natrium und CO_2 bei 360°: $2Na + 2CO_2 = (COONa)_2$;

2. aus ihrem Nitril, dem Cyan $(CN)_2$, durch Verseifung; 3. aus den zugehörigen primären Alkoholen durch Oxydation: a) aus dem Glykol, b) aus der Glykolsäure.

Darstellung: Durch Erhitzen von Cellulose (Sägespäne) mit schmelzendem Kaliumhydroxyd, oder durch freiwillige Dehydrierung des aus $CO + NaOH$ leicht zugänglichen Na-Formiats beim Erhitzen: $2 HCOO \cdot Na = H_2 + (COO \cdot Na)_2$.

Eigenschaften: Feine durchsichtige Prismen. Giftig. Gibt beim Erhitzen CO_2 ab und liefert Ameisensäure, wird durch Schwefelsäure in Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser gespalten.

Kaliumsalz. Das saure Kaliumsalz $COOH \cdot COOK$ ist das sog. Kleesalz, das als Reinigungsmittel (Fleckwasser), z. B. gegen Tintenflecke angewendet wird, da es Eisenoxyd löst.

Ester: $\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOH \end{matrix}$ Äthyloxalsäure

$(COOC_2H_5)_2$ Oxalsäureäthylester.

Amide: $\begin{matrix} CONH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix}$ Oxamidsäure

$(CONH_2)_2$ Oxamid. Geht durch Wasserentziehung in Cyan über.

§ 62. Malonsäure, $CH_2 < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$.

Synthese: Aus dem zugehörigen Nitril, der Cyanessigsäure, durch Verseifung.

$$CH_2 < \begin{matrix} CN \\ COOH \end{matrix} + 2 H_2O = CH_2 < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} + NH_3.$$

Gibt beim Erhitzen mit P_2O_5 das interessante Kohlensuboxyd

$$C \lll \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}$$

Der Malonsäureäthylester zeigt die Eigenschaft, daß sein Methylenwasserstoff durch ein oder zwei Na-Atome ersetzt werden kann. Diese Na-Verbindungen können dann mit allerlei Haloiden gekoppelt werden und so mannigfache Synthesen ermöglichen,

z. B. $CHNa < \begin{matrix} COOR \\ COOR \end{matrix} + C_2H_5J = CH(C_2H_5) < \begin{matrix} COOR \\ COOR \end{matrix}$ usw.

Hier liegt wie beim Acetessigester (§ 59) eine Desmotropie vor, indem mit Alkali die Form: $ROOC \cdot CH : C < \begin{matrix} OH \\ O \cdot R \end{matrix}$ reagiert und das Na in das OH eintritt.

Bernsteinsäure, Ac. succinicum, $\begin{matrix} CH_2 \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{matrix}$

Vorkommen: Im Bernstein und einigen anderen Harzen, in einigen Früchten, entsteht aus Glutaminsäure durch Mikroben, findet sich deshalb bei allen Gärungs- und Fäulnisprozessen.

Bildet sich auch im Muskel, vielleicht beim Abbau der Zucker, und geht über Fumarsäure in Brenztraubensäure über.

Synthese: Aus den Nitrilen, dem Äthylendicyanid und der β-Cyanpropionsäure:

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot CN \\ | \\ CH_2 \cdot CN \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_2 \cdot CN \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{array}$$

Darstellung: Durch Destillation von Bernstein oder Gärung von äpfelsaurem Kalk.

Eigenschaften: Monokline Tafeln von schwach säuerlichem Geschmack. Geht leicht in ihr Anhydrid (Succinanhydrid) über: $\begin{array}{l} CH_2CO \\ \vdots \\ CH_2CO \end{array} > O.$

l-Aminobernsteinsäure, Asparaginsäure (I):

$$\text{I} \quad \begin{array}{l} CH \cdot (NH_2) \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{array} \qquad \text{II} \quad \begin{array}{l} CH_2 \cdot CONH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{array}$$

ist ein wichtiges Spaltungsprodukt der Eiweißkörper. Isomer damit: Succinamidsäure (II).

Aminosuccinamidsäure, **Asparagin**

$$\begin{array}{l} CH < \begin{array}{l} NH_2 \\ COOH \end{array} \\ | \\ CH_2 \cdot CO \cdot NH_2 \end{array}$$

findet sich sehr verbreitet im Pflanzenreiche, z. B. in jungen Schößlingen, im Spargel, oft in großen Mengen.

Diese „Amidsubstanzen“ der grünen Pflanzen sind für die Ernährungslehre wichtig. Während der Mensch sie nicht ausnutzen kann, werden sie von Pflanzenfressern mit verwendet, da die Bakterien des Vormagens (Pansens) und Dickdarmes diese Stoffe verwerten können und daraus Eiweiß aufbauen.

Höhere Homologe der Bernsteinsäure sind:

$$\text{Brenzweinsäure} \quad \begin{array}{l} CH_3CHCOOH \\ | \\ CH_2COOH \end{array}$$

durch trockene Destillation von Weinsäure;

Glutarsäure $CH_2 < \begin{matrix} CH_2COOH \\ CH_2COOH \end{matrix}$

durch Verseifung des Trimethylendicyanides. (§ 81.) l(+)-Aminoglutarsäure, Glutaminsäure, Eiweißspaltungsprodukt.

Geht leicht in Pyrrolderivate (§ 100) über.

§ 63. Zweibasische Oxysäuren. Oxybernsteinsäure, **l(—)-Äpfelsäure.**

Vorkommen: In vielen Früchten.

Synthese: Aus Monobrombernsteinsäure durch Alkalien, aus Aminobernsteinsäure durch salpetrige Säure.

Dioxybernsteinsäure, **Weinsäure.** Acidum tartaricum.

$$\begin{matrix} CHOH \cdot COOH \\ | \\ CHOH \cdot COOH \end{matrix}$$

Enthält zwei untereinander gleichwertige asymmetrische Kohlenstoffatome, woraus sich das Vorhandensein von verschiedenen Stereomeren ergibt. Diese sind:

1. Rechtsweinsäure. (d(+)-Weinsäure.)
2. Linksweinsäure. (l(—)-Weinsäure.)
3. Deren Verbindung, die Traubensäure. (d,l-Weinsäure.)
4. Die inaktive oder Mesoweinsäure. (i-Weinsäure.)

1. **Rechtsweinsäure** in vielen Früchten, namentlich im Traubensaft. Große Prismen, rein saurer Geschmack.

Das saure Kaliumsalz ist der **Weinstein,** Cremor tartari, der sich bei der Weingärung in den Fässern abscheidet; das Kaliumnatriumsalz das Seignettesalz. Kupfervitriol, Natronlauge und Seignettesalz in ganz bestimmter Mischung sind die Bestandteile der ***Fehling*schen Lösung** (§ 72). Gewinnung der Weinsäure aus Weinstein über das Ca-Salz und Zerlegung mit Schwefelsäure.

Kaliumantimonyltartrat, $K(SbO)C_4H_4O_6$, ist der **Brechweinstein.** Aus Weinstein und Antimonoxyd. Giftig. Wird (selten) als Brechmittel und als Beize in der Färberei verwendet.

Die Rechtsweinsäure dreht die Ebene des polarisierten Lichts nach rechts.

2. Linksweinsäure unterscheidet sich nur dadurch, daß sie umgekehrt links dreht.

3. Vermischt man die Lösungen beider, so entsteht die inaktive **Traubensäure,** Acidum racemicum. Läßt

sich wieder in Rechts- und Linksweinsäure zerlegen. Als Mittel dazu benutzt man entweder die Salzbildung mit optisch aktiven Basen, z. B. Alkaloiden; oder aber man läßt Pilze einwirken, die nur eine Form verzehren, die optisch entgegengesetzte verschonen. Diese beiden Methoden benutzt man jetzt generell zur Trennung solcher „racemischen" Gemische. Entsteht synthetisch aus Dibrombernsteinsäure mit Silberoxyd neben

4. Mesoweinsäure, die auch inaktiv, aber nicht spaltbar ist.

Die Verschiedenheit der Weinsäuren wurde zuerst von *Berzelius* beobachtet, der an diesem Beispiel schon 1829 den Begriff der Isomerie entwickelte. *Pasteur* gelang die Spaltung der Traubensäure, und damit war der Grundstein der heutigen stereochemischen Theorien gelegt.

§ 64. Mehrwertige zweibasische Alkoholsäuren. Trioxyglutarsäuren $COOH \cdot (CHOH)_3 \cdot COOH$ entstehen aus den Pentiten und den ihnen entsprechenden Pentosen durch Oxydation.

Zu den Hexosen gehören die Säuren:
Zuckersäure aus Sorbit und Traubenzucker,
Mannozuckersäure aus Mannit und Mannose,
Schleimsäure aus Dulcit und Galaktose,
Taloschleimsäure aus Talit, Talose,
durch Oxydation. Alle von der Formel $COOH \cdot (CHOH)_4 \cdot COOH$, und untereinander stereomer.

§ 65. Drei- und mehrbasische Säuren.

Citronensäure, Ac. citricum (*Scheele* 1784).

$$\begin{array}{l} CH_2 - COOH \\ | \\ C(OH) \cdot COOH \\ | \\ CH_2 - COOH \end{array}$$

Vorkommen: In vielen Früchten: Citronen, Johannisbeeren usw.

Darstellung: Aus Citronensaft mittels des Calciumsalzes. Große rhombische Prismen, leicht löslich in Wasser. Verw. zu Limonaden, Bonbons usw.

Citronensäure ist dreibasisch, da sie drei Carboxyle enthält.

Vier- und mehrbasische Säuren hat man synthetisch hergestellt, z. B. Äthantetracarbonsäure:

$$\begin{array}{l} CH < \begin{array}{l} COOH \\ COOH \end{array} \\ | \\ CH < \begin{array}{l} COOH \\ COOH \end{array} \end{array}$$

So ist man bis zu vierzehnbasischen Säuren gelangt.

§ 66. Ungesättigte zweibasische Säuren.

Fumarsäure und **Maleinsäure** $C_2H_2(COOH)_2$ entstehen bei der Destillation der Äpfelsäure durch Wasserabspaltung. Sie sind stereomer (§ 5).

$$\begin{array}{ccc} H \cdot C \cdot COOH & \qquad & HC \cdot COOH \\ \| & & \| \\ HOOC \cdot C \cdot H & & HC \cdot COOH \end{array}$$

Fumarsäure „trans"-Form — Maleinsäure „cis"-Form.

Letztere gibt wegen der Nähe der beiden Carboxyle ein Anhydrid, erstere nicht. Entstehen auch aus Monobrombernsteinsäure durch Bromwasserstoffabspaltung. Gehen **beide** durch Reduktion in Bernsteinsäure über (Auflösung der doppelten Bindung).

Fumarsäure findet sich im Muskel, aus Bernsteinsäure durch Dehydrierung entstanden, wahrscheinlich ein Zwischenprodukt des Kohlehydratabbaues, wird über Äpfelsäure und Brenztraubensäure weiter oxydiert; dagegen ist die stereomere Maleinsäure unangreifbar und giftig.

Cyanverbindungen

§ 67. Als Cyanverbindungen faßt man eine sehr wichtige Körperklasse zusammen, die sich vom Radikal Cyan, $\cdot C : N$, ableitet. Dieses kann sowohl in dissoziierten Salzen als Anion auftreten, z. B. KCN, auch schwach dissoziiert als HCN, wie auch in fester Molekularbindung, z. B. $CN \cdot Cl$, $CN \cdot NH_2$ usw. Es tritt auch frei als Molekül $(CN)_2$ auf, als Dicyan (Cyangas).

Sehr interessant sind die Isomerieverhältnisse in der Cyangruppe. Besonders charakteristisch sind endlich

die Polymerisationen, die zum Tricyan $(C_2N_2)_3$ und seinen Verbindungen führen, den sog. Cyanurverbindungen, die sich von einem Ringsystem

$$\begin{array}{ccc} & C & \\ N & & N \\ C & & C \\ & N & \end{array}$$

ableiten.

Cyan C_2N_2, $N:C—C:N$ (*Gay-Lussac* 1815).

Vorkommen. In den Hochofengasen.

Synthese: Aus C und N bei hoher Temperatur, da seine Entstehung stark endothermisch ist (Anorg. Ch. § 54). Als Nitril der Oxalsäure (§ 11) aus Oxalsäureamid und Phosphorsäureanhydrid (Wasserentziehung).

$$\begin{array}{c} CONH_2 \\ | \\ CONH_2 \end{array} = \begin{array}{c} CN \\ | \\ CN \end{array} + 2H_2O.$$

Darstellung: Aus Quecksilbercyanid durch Erhitzen. $Hg(CN)_2 = (CN)_2 + Hg$.

Eigenschaften: Farbloses Gas, eigentümlich riechend. Ungemein giftig. Brennt mit blauer, purpurgesäumter Flamme. Zerfällt durch Säuren in Oxalsäure und Ammoniak (Verseifung).

§ 68. Cyanwasserstoff, Blausäure $H \cdot C:N$ (*Scheele* 1782).

Vorkommen: In zahlreichen Samen. HCN wird in Form von Glykosiden (§ 97) als Reservestoff in vielen Samen abgelagert, bei der Keimung wieder freigemacht und zur Eiweißsynthese verbraucht.

Bildung: 1. Als Nitril der Ameisensäure (Formonitril) aus Formamid durch Wasserentziehung:

$$HCONH_2 = HCN + H_2O.$$

2. Aus den Cyanmetallen durch stärkere Säuren:

$$KCN + HCl = KCl + HCN$$

ebenso aus gelbem Blutlaugensalz durch verdünnte Schwefelsäure.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, Kp. 26°. Eigentümlicher kratzender Geruch. Mischbar mit Wasser.

Sehr giftig, da sie in jeder lebenden Zelle die Oxydationen blitzartig lähmt, und zwar durch Verbindung mit dem eisenhaltigen Atmungsferment der Zelle (*O. Warburg*).

Verwendung: Zur Tötung von schädlichen Tieren (Ratten, Insekten) in geschlossenen Räumen.

Die Blausäure reagiert nach zwei Formeln, die bei der Säure selbst und den Salzen sehr leicht ineinander übergehen (Tautomerie, § 59). Die freie Säure ist nach *K. H. Meyer* ein Gemisch von ganz überwiegend $H \cdot C \vdots N$ mit sehr wenig $H \cdot N : C$; die Alkalisalze scheinen mehr Isonitril zu enthalten. Bei den Estern usw. kommen wir zu scharf voneinander getrennten Körperklassen.

Die Alkylcyanide oder Nitrile leiten sich vom Formonitril ab, haben also die Konstitution: $RC \equiv N$. Die Isonitrile (Carbylamine) (§ 11) sind Derivate der Formel $R \cdot N : C$ mit zweiwertigem Kohlenstoff.

Bei den Nitrilen ist also der Alkylrest R an den Kohlenstoff gebunden; deshalb geben sie bei der Hydrolyse Säuren:

$$RCN + 2H_2O = RCOOH + NH_3$$

und bei der Reduktion Amine. Bei den Isonitrilen dagegen ist das Alkyl am Stickstoff; sie geben deshalb bei der Hydrolyse Amine:

$$RNC + 2H_2O = RNH_2 + HCOOH$$

und lassen sich auch aus den Aminen darstellen (§ 46).

Salze der Blausäure: **Kaliumcyanid.**

Darstellung: Man erhitzt gelbes Blutlaugensalz zum Schmelzen, am besten unter Zusatz von etwas Pottasche.

$$K_4Fe(CN)_6 = 4KCN + Fe + 2C + N_2.$$

Eigenschaften: Farblose, zerfließliche Würfel, in Wasser leicht löslich, sehr giftig. Fällt fast alle Metallsalze, doch lösen sich die Niederschläge im Überschuß des Fällungsmaterials meist wieder auf unter Bildung von Doppelcyaniden mit komplexen Anionen (s. u.).

Anwendung: In der Photographie; in der Galvanoplastik als Lösungsmittel der Schwermetallsalze.

Natriumcyanid wird technisch durch Erhitzen von Natriumamid $Na \cdot NH_2$ (aus $Na + NH_3$) mit Kohle dargestellt (Zwischenprodukt Dinatriumcyanamid, § 70).

Bariumcyanid aus Bariumcarbid BaC_2 durch Erhitzen in Stickstoff. Silbercyanid ist dem Chlorsilber sehr ähnlich.

§ 69. Komplexe Cyansalze. Das Cyanion neigt sehr zur Komplexbindung mit Schwermetallen, und zwar gibt es verschiedene Komplexe. Die mit Silber, Quecksilber usw. haben die Form $[Me(CN)_2]'$ und sind einwertige Anionen, die die sog. „Doppelcyanide", z. B. $[Ag(CN)_2]'K^{\cdot}$ bilden. Wahrscheinlich sind sogar schon die sog. einfachen Cyanide der Schwermetalle komplex, z. B. $[Ag(CN_2)]Ag$.

Diese Komplexbildung ist technisch sehr wichtig. Verdünntes KCN oder NaCN löst z. B. Silber oder Gold zu einem solchen Doppelcyanid; diese Reaktion wird zum Auslaugen des Goldes aus dem zerkleinerten Gestein verwendet. Desgleichen werden Silber- und Golddoppelsalze zur Versilberung usw. verwendet (vgl. a. Anorg. Chemie). Diese Doppelcyanide spalten mit Säuren wieder Blausäure ab; der Komplex ist also locker, viel fester ist die Bindung z. B. mit Eisen. Diese Komplexe geben mit Säuren keine Blausäure ab, sondern das Komplex-Anion bleibt bestehen. Die Eisencyanide leiten sich ab entweder von $[Fe(CN)_6]'''$ oder $[Fe(CN)_6]''''$. In den Salzen dieser Komplexe verschwinden sowohl die Reaktionen des Fe, wie des CN, sie sind z. B. kaum giftig.

Ferrocyankalium, gelbes Blutlaugensalz $[Fe(CN)_6]K_4$.

Bildung: Durch Auflösen von Eisen in Cyankalium.

Darstellung: Früher hauptsächlich durch Glühen stickstoffhaltiger tierischer Abfälle, z. B. Leder, mit Pottasche und Eisen. Jetzt gewinnt man das Blutlaugensalz fast ausschließlich aus Gasreinigungsmasse (Eisenhydroxyd), die einen großen Teil des Cyans des Rohgases an Eisen gebunden enthält.

Eigenschaften: Citronengelbe Tafeln, in Wasser leicht löslich. Gibt mit HCl die Ferrocyanwasserstoffsäure $[Fe(CN)_6]H_4$.

Durch Einleiten von Chlor in seine wässerige Lösung entsteht **Ferricyankalium, rotes Blutlaugensalz** $[Fe(CN)_6]K_3$.

Rote Prismen, leicht in Wasser löslich. Es gibt mit Säuren die Ferricyanwasserstoffsäure $[Fe(CN)_6]H_3$.

Am wichtigsten sind die Verbindungen, die die beiden Blutlaugensalze mit Eisensalzen ergeben:

	Eisenoxydulsalze	Eisenoxydsalze
Gelbes Blutl.	Weißer Niederschlag	**Berliner Blau**
Rotes Blutl.	Turnbulls Blue	Braune Färbung

Das lösl. Berliner Blau hat die Formel $[Fe(CN)_6]^{Fe^{III}}_{K}$; durch überschüssiges $FeCl_3$ wird auch das K durch Fe^{III} verdrängt; es entsteht das unlösliche Berliner Blau, das ungefähr die Formel eines Fe(3)-Salzes der Ferrocyanwasserstoffsäure hat $[Fe(CN)_6]_3Fe_4$, aber noch Wasser komplex gebunden enthält. Wichtige Farbstoffe.

Diese Reaktion dient zum Nachweis des N in organischen Stoffen, s. § 2.

§ 70. Halogen-, Stickstoff- und Sauerstoffverbindungen des Cyans.

Chlorcyan CNCl. Farblose, stechend riechende Flüssigkeit, Kp. 15°. Analog Brom- und Jodcyan, beide fest. Cyanurchlorid, polymer dem Chlorcyan. $(CN)_3Cl_3$.

Cyanamid $CN \cdot NH_2$ aus Chlorcyan und Ammoniak: $CNCl + NH_3 = CNNH_2 + HCl$, oder aus dem Ca-Salz (s. u.) mit Wasser. Wird im großen hergestellt entweder aus dem Ca-Salz oder dem Na-Salz als Zwischenprodukt der Harnstoffsynthese, es geht durch Wasseraufnahme in Harnstoff über: $CN \cdot NH_2 + H_2O = CO < {NH_2 \atop NH_2}$.

Schwache Säure, bildet mit Metallen wichtige Salze, besonders

Calciumcyanamid $CN \cdot N : Ca$; wird technisch gewonnen aus Kohle und Kalk im elektrischen Ofen bei Anwesenheit von Stickstoff. Wichtig als Düngestoff (Kalkstickstoff).

Dinatriumcyanamid $CN \cdot N \cdot Na_2$ entsteht aus Natriumamid $Na \cdot NH_2$ mit Kohle bei 400°. Beim Erhitzen

liefert es Cyannatrium, mit verdünnten Säuren Cyanamid, resp. Harnstoff.

Cyansäure, CONH. Flüssigkeit, sehr zersetzlich, geht über 0^0 über in Cyanursäure $(CONH)_3$.

Ammoniumcyanat ist theoretisch wichtig wegen seiner Umwandlung in den ihm isomeren Harnstoff beim Erhitzen (*Wöhler* 1828):

$$CON \cdot NH_4 = CO < \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$$

(erste Synthese einer „organischen" Substanz aus anorganischen Stoffen). Harnstoff kann sich umgekehrt wieder in Cyansäure umlagern.

Von der Cyansäure leiten sich zwei isomere Reihen von Derivaten ab, und zwar die Ester von der Struktur O : C : N · H, also der Imidstruktur, während sich die Salze von der Hydroxylform N : C · OH ableiten. Von dieser sind andererseits keine Ester rein dargestellt. Die Säure selbst scheint ein Gemisch beider Formen zu sein.

Beide Typen der Alkylverbindungen sind dagegen bekannt bei den Estern der Cyanursäure.

Die gewöhnlichen Cyansäureester, die sog. Isocyansäureester, haben also die Formel:

O : C : N · R, d. h. ihr Alkyl sitzt am Stickstoff; infolgedessen geben sie bei der Verseifung Amine:

$$OCN \cdot C_2H_5 + H_2O = NH_2 \cdot C_2H_5 + CO_2.$$

Isomer mit der Cyansäure ist die Knallsäure von der Formel C : N · OH, ein Oxim des Kohlenoxyds CO. Ihr Hg-Salz (Knallquecksilber) findet technisch als Zündmasse für Patronen Verwendung. Dargestellt aus Mercurinitrat mit Alkohol und Salpetersäure nach komplizierter Reaktion.

Ersetzt man den Sauerstoff der Cyansäure durch Schwefel, so erhält man die Thiocyansäure, Rhodanwasserstoffsäure, von der Formel N : C · S · H resp. der tautomeren Formel S : C : NH. Das der Knallsäure entsprechende Isomere ist nicht bekannt. Die Salze haben das Metall sehr wahrscheinlich am Schwefel NCS · Me, von den Estern sind beide Reihen bekannt (s. u.).

Das freie **Rhodan** $(CNS)_2$ wird dargestellt aus Rhodaniden durch Brom. Es ist eine unbeständige Substanz,

die den Charakter eines Elementes, und zwar eines Halogenes hat, das in seiner Affinität zwischen Brom und Jod steht (vgl. Anorg. Ch.). Bei -70^0 feste Krystalle. Wirkt auf Metalle und organische Verbindungen ganz analog den Halogenen.

Rhodankalium CSNK, aus gelbem Blutlaugensalz, Schwefel und K_2CO_3.

Farblose Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. Gibt mit Eisenoxydsalzen eine blutrote Färbung. Findet sich im Speichel.

Rhodanammonium wird in der Färberei verwendet. Dargestellt aus CS_2, NH_3 und Alkohol. Bei der Thiocyansäure sind beide Reihen der Ester bekannt. Die eigentlichen Rhodanester haben im Gegensatz zu den Cyansäureestern die Formel

$$N \vdots C \cdot S \cdot R,$$

also ihr Alkyl am Schwefel. Isomer damit sind die **Senföle**

$$S : C : N \cdot R.$$

Die Senföle haben das Alkyl am Stickstoff und entstehen synthetisch aus den dazugehörigen primären Aminen (§ 11) durch Schwefelkohlenstoff.

Am bekanntesten das ungesättigte **Allylsenföl,** C_3H_5NCS. Hauptbestandteil des Senföls. Im Senfsamen findet sich das Glykosid (§ 97) Sinigrin, das durch das gleichzeitig darin enthaltene Ferment Myrosin in Traubenzucker, saures Kaliumsulfat und Allylsenföl zerlegt wird. Zahlreiche andere Senföle in anderen Pflanzen.

Kohlensäurederivate.

§ 71. Die Kohlensäure ist eine zweibasische Säure von der Formel

$$CO < {OH \atop OH} \text{ oder } H_2CO_3.$$

Sie entsteht, wenn man Kohlendioxyd in Wasser leitet, ist aber nur in geringer Konzentration darin enthalten. Auch wenn man Carbonate zersetzt, zerfällt sie sofort in Kohlensäureanhydrid (Kohlendioxyd) und Wasser: $H_2CO_3 = CO_2 + H_2O$.

Ihre Salze werden bei der anorganischen Chemie besprochen, ihre Chloride, Amide, Ester usw. dagegen gehören zur organischen. Die Kohlensäure bildet wie jede zweibasische Säure zwei Reihen von Derivaten, einfach substituierte und doppelt substituierte

$$CO < {OC_2H_5 \atop OH}$$

Äthylkohlensäure

$$CO < {OC_2H_5 \atop OC_2H_5}$$

Kohlensäureäthylester

$$CO < {NH_2 \atop OH}$$

Carbamidsäure (Aminokohlensäure)

$$CO < {NH_2 \atop NH_2}$$

Kohlensäureamid (Carbamid, Harnstoff) usw.

Monochlorid der Kohlensäure, Chlorkohlensäure $CO < {Cl \atop OH}$, nur als Ester bekannt. Heißt auch Chlorameisensäureester $Cl \cdot COOC_2H_5$. Reagiert wie ein Säurechlorid.

Kohlensäurechlorid, Carbonylchlorid, Chlorkohlenoxyd, **Phosgen,** $COCl_2$. Aus Kohlenoxyd + Chlor mit Tierkohle als Katalysator. Farbloses Gas von stechendem Geruch, sehr giftig (akutes Lungenödem).

Durch Einwirkung von Ammoniak auf die Chlorderivate der Kohlensäure entstehen die Amide.

Carbamidsäure $CO < {NH_2 \atop OH}$ nur in Salzen beständig.

Carbamidsaures Ammoniak direkt aus Kohlendioxyd und trockenem Ammoniak unter Druck. $CO_2 + 2NH_3 = CO < {NH_2 \atop ONH_4}$. Dieser Stoff wird heute im großen hergestellt als Zwischenprodukt für die Harnstoffherstellung (s. u.).

Carbamidsäureäthylester, **Urethan,** $CO < {NH_2 \atop O \cdot C_2H_5}$, aus Chlorkohlensäureester + NH_3. Große Tafeln. Schlafmittel. Auch andere Schlafmittel leiten sich von der Carbamidsäure ab, resp. vom Harnstoff.

§ 72. Harnstoff, Carbamid. $CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NH_2}$.

Vorkommen: Im Harn (*Rouelle* 1773). Er ist das Endprodukt der Spaltung der Eiweißkörper bei Säugetieren; entsteht in der Hauptsache nicht direkt, sondern wird synthetisch aus Ammoniak und Kohlensäure gebildet. Der erwachsene Mensch produziert bei normaler Eiweißnahrung täglich ca. 30 g.

Synthesen: Aus cyansaurem Ammonium durch Erhitzen mit Wasser (§ 70) (*Wöhler* 1828); aus Phosgen und Ammoniak.

Darstellung: Aus Harn durch Eindampfen und Ausscheidung durch Salpetersäure. Technisch entweder aus Cyanamid durch verdünnte Säuren: $CN \cdot NH_2 + H_2O = CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NH_2}$; oder aus carbamidsaurem Ammonium (s. o.) durch Erhitzen

$$CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{O \cdot NH_4}{NH_2} = CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NH_2} + H_2O.$$

Harnstoff findet als ausgezeichnetes Düngemittel, das keine überflüssigen Natrium-, resp. Sulfationen auf den Acker bringt, immer steigende Verwendung.

Eigenschaften: Lange rhombische Prismen, geruchlos, von kühlendem Geschmack, leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Äther. F. 130°. Wird als Säureamid beim Kochen mit Alkalien und Säuren verseift.

Harnstoff ist eine schwache Base, bildet mit Säuren Salze. Ferner gibt er charakteristische Doppelsalze, z. B. Harnstoff-Quecksilberchlorid. Alle diese Salze sind auf ein komplexes Kation Uronium zurückzuführen, das man am einfachsten als Carboniumbase mit drei koordinativen Gruppen um das C schreibt $[(OH)C(NH_2)_2]^{\cdot}$.

Harnstoff wird durch salpetrige Säure oder unterbromigsaures Kali in CO_2, H_2O und Stickstoff zerlegt. Darauf beruht die *Hüfner*sche Harnstoffbestimmung, indem der so gebildete Stickstoff über Kalilauge aufgefangen und gemessen wird.

In vielen Bakterien und einigen Pflanzen (z. B. Sojabohne) findet sich ein Ferment Urease, das H. in $NH_3 + CO_2$ spaltet.

Auch diese Reaktion wird zur Bestimmung benutzt, indem das NH_3 in eine Säure hinein destilliert und titriert wird. Auf dieser Zersetzung beruht auch die spontane Zersetzung durch Bakterien beim Stehenlassen (faulige Gärung des Harns). Schon am Geruch erkennbar (Ammoniakgeruch in Aborten u. dgl.). Bei krankhaften Zuständen tritt die Gärung schon in der Blase ein.

Bestandteile des Harns. Der Harn reagiert normalerweise beim Menschen sauer. Er enthält neben Harnstoff Eiweißabbauprodukte polypeptidartiger Natur (Oxyproteinsäuren), ferner Harnsäure und von Anionen Cl', Schwefelsäure als Spaltungsprodukt schwefelhaltiger Eiweißstoffe, Phosphorsäure, von Kationen K, Na, Mg, Ca, Fe usw. Von organischen Stoffen in geringer Menge andere Purine (Xanthin usw.), Kreatinin, Phenole und Indoxylderivate an H_2SO_4 gebunden (gepaarte Schwefelsäuren), Hippursäure, bisweilen Allantoin. Nachgewiesen wird Harnstoff durch die oben erwähnten Methoden, Salzsäure durch Silbernitrat, Schwefelsäure durch Chlorbarium, Phosphorsäure durch Ammoniummolybdat.

Pathologisch finden sich im Harn:

Zucker bei Diabetes mellitus (Glykosurie).

Nachweis: a) durch die *Trommer*sche Probe. Harn mit Natronlauge und einigen Tropfen verdünnter Kupfersulfatlösung oder mit *Fehling*scher Lösung (Kupfersulfat und Seignettesalz, § 63) versetzt und erwärmt. Gelbrote Ausscheidung von Kupferoxydul, wenn Zucker vorhanden ist;

b) die Phenylhydrazinprobe. Kochen mit Essigsäure und Phenylhydrazin; bei Gegenwart von Zucker gelbe Osazonkrystalle (s. § 78).

Quantitative Methoden:

a) Titration mit *Fehling*scher Lösung;
b) Polarisation (Saccharimeter);
c) Gärungsprobe. Harn wird mit Hefe versetzt und die entstandene Kohlensäure gemessen.

Eiweiß wird u. a. nachgewiesen durch Erhitzen mit Salpetersäure. Flockige Ausscheidung.

Wichtige pathologische Harnbestandteile sind ferner Gallenfarbstoffe, Eiweißspaltprodukte (Aminosäuren), Aceton, Acetessigsäure, β-Oxybuttersäure; ferner finden sich noch vereinzelt andere Stoffe im Harn, z. B. manche Arzneimittel, entweder unverändert oder (meist an Schwefelsäure, Glykuronsäure oder Glykokoll) gebunden, z. B. Phenol (Carbolsäure) als Phenylschwefelsäure, Benzoesäure als Hippursäure usw.

§ 73. Biuret $NH < \begin{matrix} CO - NH_2 \\ CO - NH_2 \end{matrix}$ entsteht durch Erhitzen von Harnstoff. Gibt mit Kupfersulfat und Natronlauge eine schöne rotviolette Farbe (Biuretreaktion).

Diese Reaktion geben auch andere Verbindungen ähnlicher Konstitution, namentlich einige Eiweißspaltprodukte.

Ein Derivat des Harnstoffs ist ferner das

$$\textbf{Guanidin}\ C(NH) < {NH_2 \atop NH_2},$$

das aus ihm durch Ersatz des Sauerstoffs durch NH, die sog. Iminogruppe, entsteht, also auch Iminoharnstoff genannt wird.

Bildung: Durch Oxydation des Guanins (§ 102). Aus Cyanamid und Ammoniak:

$$CN \cdot NH_2 + NH_3 = C(NH) < {NH_2 \atop NH_2}$$

Darstellung: Aus Rhodanammonium durch Erhitzen.

Eigenschaften: Starke Base, bildet schöne Salze.

Das Methylderivat einer Guanidinessigsäure (I) ist das **Kreatin** (II),

$$\text{I}\ C(NH) < {NH_2 \atop NH \cdot CH_2 \cdot COOH} \qquad \text{II}\ C(NH) < {NH_2 \atop \underset{CH_3}{N} \cdot CH_2 \cdot COOH}$$

das, an Phosphorsäure gebunden (Phosphagen), ein ständiges Stoffwechselprodukt des Muskels und aus *Liebigs* Fleischextrakt zu gewinnen ist; es entsteht entweder aus Guanidin oder aus Cholin + Harnstoff. Geht durch Wasserabspaltung in

$$\textbf{Kreatinin}\ C(NH) \begin{cases} NH \cdot CO \\ \quad\quad\ | \\ \underset{CH_3}{N} \cdot CH_2 \end{cases}$$

über, das ständig im Harn vorkommt. Neuerdings hat man noch eine Reihe ähnlicher Basen aus Fleischextrakt und Harn gewinnen können.

Eine Guanidinaminovaleriansäure ist das Arginin, ein Spaltungsprodukt der Eiweißsubstanzen.

Guanidine mit langen Seitenketten am NH finden sich in Pflanzen, andere sind als antidiabetische Mittel synthetisch hergestellt worden (Synthaline).

Durch Ersatz eines oder mehrerer Sauerstoffe durch Schwefel entstehen aus den Verbindungen der Kohlensäure die entsprechenden Thioverbindungen, z. B. Thioharnstoff $CS(NH_2)_2$.

§ 74. Ureide und Diureide. Ebenso wie man in das Ammoniak Säureradikale einführen kann, wodurch die Säureamide entstehen (§ 21), kann man auch in den Harnstoff weitere Säuregruppen einführen, z. B.

$$CO < \begin{matrix} NH_2 \\ NH \cdot COCH_3 \end{matrix} \quad \text{Acetylharnstoff.}$$

Besonders wichtig sind die Körper, die sich aus einer Kondensation von Harnstoff mit zweibasischen Säuren ableiten, die sog. Ureide. Treten hier zwei Moleküle Harnstoff in Reaktion, so entstehen Diureide.

Oxalylharnstoff, Parabansäure

$$\begin{matrix} CO - NH \\ | \\ CO - NH \end{matrix} > CO$$

aus Harnstoff und Oxalsäure durch Kondensation:

$$\begin{matrix} CO\,OH \\ | \\ CO\,OH \end{matrix} + \begin{matrix} NH_2 \\ \\ NH_2 \end{matrix} > CO = \begin{matrix} CO - NH \\ | \\ CO - NH \end{matrix} > CO + 2\,H_2O$$

ferner beim oxydativen Abbau der Harnsäure.

Malonylharnstoff, Barbitursäure

$$CH_2 < \begin{matrix} CO - NH \\ CO - NH \end{matrix} > CO$$

Muttersubstanz wichtiger Schlafmittel, wie Veronal, Medinal, Proponal, Luminal. Ähnlich andere Harnstoffderivate als Schlafmittel. Analog **Alloxan,** Mesoxalylharnstoff, aus Mesoxalsäure:

$$CO < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} + \begin{matrix} H_2N \\ H_2N \end{matrix} > CO = CO \begin{matrix} \diagup CO - NH \diagdown \\ \\ \diagdown CO - NH \diagup \end{matrix} CO + 2\,H_2O$$

entsteht aus Harnsäure durch Salpetersäure (Oxydation).

Allantoin, Glyoxalsäurediureid

$$CO \begin{matrix} \diagup NH - CH - NH \diagdown \\ \quad\quad | \\ \diagdown NH - CO \quad\quad \end{matrix} CO \quad (\text{zweite Bindung: } NH_2)$$

im Harn, bes. der Kälber, und in der Amniosflüssigkeit. Aus Harnsäure durch Oxydation im Tierkörper, s. § 103.

Komplizierter sind die Purine, die sich von einem heterocyclischen Doppelring ableiten (§ 103).

Kohlenhydrate

Unter dem Namen „Kohlenhydrate" faßt man seit langer Zeit eine große und für den Menschen hochwichtige Klasse von Körpern zusammen, die prozentualiter aus Kohle und Wasser bestehen, und die man deshalb, ehe man ihre Struktur kennenlernte, als Kohlenhydrate bezeichnet hat. Es gibt einfachere und die sog. komplexen Kohlenhydrate. Für die einfachen, die Zucker, ist namentlich durch die klassischen Arbeiten *Emil Fischers* die Konstitution in der Hauptsache aufgeklärt, jedoch stehen die feineren Einzelheiten auch heute noch trotz aller hervorragenden Arbeiten (*Irvine, Haworth, Helfferich, Zemplén*) noch nicht ganz fest. Die wichtigsten Zucker haben die Formel $C_6H_{12}O_6$, und $C_{12}H_{22}O_{11}$. Die ersteren nennt man auch Monosen, die anderen Biosen oder Disaccharide. Die Konstitution der höheren Kohlenhydrate, der Stärke, Cellulose usw. (Polyosen), ist nur in großen Zügen bekannt; d. h. man kennt die Abbauprodukte und hat eine ungefähre Vorstellung von dem Bau der hochmolekularen Naturstoffe.

Im weiteren Sinne gehören auch die natürlichen Glykoside hierher (§ 97).

§ 75. Die Zucker. Monosen (Monosaccharide). Man bezeichnet die Zucker nach der Zahl der in ihnen enthaltenen Kohlenstoffe als Triose, Tetrose, Pentose, Hexose bis Decose.

Alle Zucker sind entweder **Oxyaldehyde: Aldosen,** oder **Oxyketone: Ketosen.** Weitaus die meisten sind Aldosen. Jedoch ist diese Strukturformel nur ein ungefährer Ausdruck für die in Wirklichkeit viel kompliziertere Struktur, worauf wir § 76 eingehen werden.

Sie reduzieren, z. B. *Fehling*sche Lösung (§ 63) unter Ausscheidung von Kupferoxydul.

Sie geben charakteristische Verbindungen mit aromatischen Hydrazinen, z. B. Phenylhydrazin: Hydrazone (mit 1 Mol. Phenylhydrazin) und Osazone (mit 2 Molekülen). (Näh. § 76.) Beim Erhitzen mit Alkalien geben sie braune Produkte.

Sie enthalten mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome und zeigen deshalb stets mehrfache stereomere Modifikationen.

§ 76. Struktur der einfachen Zucker. Die Struktur der Zucker wird dadurch sehr kompliziert, daß sie von vornherein in zwei Formen auftreten und je nach den Bedingungen in der einen oder anderen reagieren können: in einer offenen Kettenform von Oxyaldehyden, resp. Oxyketonen, und in einer Ringform mit Brückensauerstoff, die durch Desmotropie leicht ineinander übergehen können. Diese Ringe können aber weiterhin nach der Lage dieser Sauerstoffbrücke verschieden sein. Dazu kommen dann noch die zahlreichen stereomeren Formen gleicher Struktur. Nehmen wir also zunächst das einfachste Formelbild der offenen Kette, so haben wir Zucker mit 3 bis 10 Kohlenstoffen immer der gleichen Art: alle C-Atome tragen eine Alkoholgruppe mit Ausnahme des einen, das die typische Aldehydgruppe der Aldosen oder die Ketogruppe der Ketosen trägt. Nach der Zahl der gesamten C-Atome unterscheidet man Triosen, Tetrosen, Pentosen, Hexosen bis Decosen. Beispiele: Triose $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHO$, Pentose $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHO$. Am wichtigsten die Hexosen, und zwar Aldohexose (I) und Aldoketose (II).

$$\text{I} \quad \underset{1}{OHC} \cdot \underset{2}{CHOH} \cdot \underset{3}{CHOH} \cdot \underset{4}{CHOH} \cdot \underset{5}{CHOH} \cdot \underset{6}{CH_2OH}$$

$$\text{II} \quad OH \cdot \underset{1}{CH_2} \cdot \underset{2}{CO} \cdot \underset{3}{CHOH} \cdot \underset{4}{CHOH} \cdot \underset{5}{CHOH} \cdot \underset{6}{CH_2OH}.$$

An diesen wichtigsten Zuckern werden wir auch die weiteren Strukturfragen behandeln, auf die anderen nur gelegentlich hinweisen. Eine ganze Reihe typischer allgemeiner Reaktionen spielen sich tatsächlich an den Zuckern mit der offenen Formel, und zwar bei den hier fast allein interessierenden Aldosen an der Aldehydgruppe ab. Diese kann wie überall ebenso leicht zur Säure oxydiert, wie zum Alkohol reduziert werden. So können wir bei allen Zuckern einerseits zu Polyalkoholen kommen, wie zu Polyoxysäuren. So geben die Pentosen die Pentite $CH_2OH \cdot (CHOH)_3 \cdot CH_2OH$, die

Hexosen die Hexite (§ 57), umgekehrt bei Oxydation Hexonsäuren, etwa die Gluconsäure $CH_2OH \cdot (CHOH)_4 \cdot COOH$. Bei stärkerer Oxydation wird aber auch die Alkoholgruppe oxydiert: es entstehen zweibasische Säuren, von den Pentosen die Trioxy-glutarsäuren $HOOC \cdot (CHOH)_3 \cdot COOH$, von den Hexosen die Tetraoxy-adipinsäuren (§ 64) vom Typus der Zuckersäure $HOOC \cdot (CHOH)_4 \cdot COOH$. Bei einer Pentose würde also diese Reihe wie folgt aussehen:

$$\begin{array}{cccc} CH_2OH & CH_2OH & CH_2OH & COOH \\ | & | & | & | \\ (CHOH)_3 & (CHOH)_3 & (CHOH)_3 & (CHOH)_3 \\ | & | & | & | \\ CH_2OH & CHO & COOH & COOH \\ \text{Arabit} & \text{Arabinose} & \text{Arabonsäure} & \text{Trioxyglutarsäure.} \end{array}$$

Sehr wichtig sind auch die Reaktionen, die mit einer Anlagerung an die Carbonylgruppe H · CO — oder — CO — einhergehen. So kann z. B. die Anlagerung von HCN zur Ausbildung von Cyanhydrinen (Oxynitrilen) und damit zur Synthese zunächst höherer Säuren und durch deren Reduktion zu Aldehyden höherer Zucker führen, also einem systematischen Aufbau höherer Zucker, z. B. von den Pentosen zu Hexosen:

$$\begin{array}{ccccccc} CH_2OH & & CH_2OH & & CH_2OH & & CH_2OH \\ | & & | & & | & & | \\ (CHOH)_3 + HCN & = & (CHOH)_3 & \rightarrow & (CHOH)_3 & \rightarrow & (CHOH)_4 \\ | & & | & & | & & | \\ CHO & & CH < {OH \atop CN} & & CHOH & & CHO \\ \text{Arabinose} & & \text{Cyanhydrin} & & | & & \text{Glucose} \\ & & & & COOH & & \\ & & & & \text{Gluconsäure} & & \end{array}$$

Umgekehrt kann man Pentosen aus Hexosen z. B. durch Oxydation der Calciumverbindungen mit H_2O_2 darstellen, Tetrosen aus Pentosen.

So kann man die ganze Reihe der Monosen herauf und herunter die Zusammenhänge feststellen, genetische Reihen gleicher Konfiguration finden. Eine davon ist z. B. Glycerinaldehyd — Erythrose — Arabinose — Glucose — Glucoheptose usw. Beim Aufbau entstehen freilich immer zwei Zucker, da ein neues asymm. C ausgebildet wird, so aus Arabinose Glucose und Mannose. Die höheren Zucker, Heptosen bis Decosen sind nur synthetisch dargestellt worden.

Sehr wichtig sind ferner die Reaktionen, welche die Carbonylgruppe mit substituierten Hydrazinen gibt. Es entstehen so mit 1 Mol. Phenylhydrazin die Hydrazone (unter Wasserabspaltung, § 18).

$$\underset{\text{Aldose}}{CH_2OH(CHOH)_4CHO} + H_2N \cdot NHC_6H_5$$
$$= \underset{\text{Aldosehydrazon}}{CH_2OH(CHOH)_4CH : N \cdot NHC_6H_5} + H_2O$$

$$\underset{\text{Ketose}}{CH_2OH(CHOH)_3CO \cdot CH_2OH} + NH_2NHC_6H_5$$
$$= CH_2OH(CHOH)_3\underset{\displaystyle N \cdot NHC_6H_5}{\overset{..}{C}} \cdot CH_2OH + H_2O$$

Ketosehydrazon.

Osazone. Läßt man noch ein Molekül Phenylhydrazin auf die Hydrazone einwirken, so wird die der zuerst angegriffenen benachbarte Atomgruppe ebenfalls in Mitleidenschaft gezogen, indem sie zunächst oxydiert wird, und dann auch mit Phenylhydrazin reagiert:

$$\underset{\text{Aldosehydrazon}}{CH_2OH(CHOH)_3CHOHCH : N \cdot NHC_6H_5} + O$$

wird erst zu

$$R^{1)}CO \cdot CH : N \cdot NHC_6H_5 + H_2O,$$

dann unter Einfluß von noch 1 Mol. Phenylhydrazin:

$$\begin{array}{l} RCO \\ | \\ CH : N \cdot NHC_6H_5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} RC : N \cdot NHC_6H_5 \\ | \\ CH : N \cdot NHC_6H_5 \end{array}$$

Osazon.

Jetzt unterwerfen wir ein Ketosehydrazon derselben Operation:

$$\begin{array}{l} RC : N \cdot NHC_6H_5 \\ | \\ CH_2OH \end{array} \text{(Ketosehydrazon)} + O$$
$$= \begin{array}{l} RC : N \cdot NHC_6H_5 \\ | \\ CHO \end{array} + H_2N \cdot NHC_6H_5 = \begin{array}{l} RC : N \cdot NHC_6H_5 \\ | \\ CH : N \cdot NHC_6H_5 \end{array} + H_2O.$$

Osazon.

Beide Osazone, sowohl das Aldosazon, wie das Ketosazon, sind identisch, während die Hydrazone verschieden sind. Da man nun die Osazone leicht in Ketosen zurückverwandeln kann, so ist hier ein Weg zur Darstellung der Ketosen aus den Aldosen gegeben.

---

[1]) R bedeute $CH_2OH(CHOH)_3$ —.

Aus diesen und anderen Reaktionen folgt also ohne Zweifel, daß unter gewissen Bedingungen die offene Form reagiert; andererseits ist es aber ebenso zweifellos, daß sie in der einfachen Lösung der Zucker in Wasser nicht (jedenfalls nicht wesentlich) vorhanden ist. Die Tatsache, daß es zwei d-Glucosen gibt, eine α- und eine β-, von verschiedenen Eigenschaften, die in der Lösung in einem Gleichgewicht stehen, in Derivaten aber streng isomer sind, erzwingt die Annahme eines weiteren, bei den Hexosen also fünften asymmetrischen C-Atoms. Diese Tatsachen lassen sich nur erklären durch eine cyclische Struktur. *Tollens* gab den Aldosen die Formel eines cyclischen Halb-acetals mit einer O-Brücke und leitete sie vom Furanring ab, bei dem also die Spannung der O-Brücke von 1 nach 4 geht (<1,4> oder Butylenoxydbindung) I. Diese Zucker nennt *Haworth* Furanosen. Es gibt aber (mindestens) noch eine zweite Art der O-Brücke,

$$\text{I}\quad \overset{1}{\text{CHOH}}\cdot\overset{2}{\text{CHOH}}\cdot\overset{3}{\text{CHOH}}\cdot\overset{4}{\text{CH}}\cdot\overset{5}{\text{CHOH}}\cdot\overset{6}{\text{CH}_2\text{OH}}$$
$$\underbrace{\qquad\qquad\qquad\text{O}\qquad\qquad\qquad}_{1\text{—}4}$$

$$\text{II}\quad \text{CHOH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}.$$
$$\underbrace{\qquad\qquad\qquad\qquad\text{O}\qquad\qquad\qquad\qquad}_{1\text{—}5}$$

nämlich die von 1 nach 5 (<1,5> oder Amylenoxydbindung), die einen Pyranring

```
      CH
HC ⁄     \ CH
HC \     ⁄ CH
      O
```

enthält, Pyranosen nach *Haworth*. Es führen also die cyclischen Formeln zu neuen Strukturisomerien und neuen Stereomerien (α- und β-Zucker).

An sich gibt es z. B. für die Aldohexosen 16 Stereomere, nämlich 8 optisch aktive Paare, nach der offenen Formel, die 4 asymmetrische C* hat:

$$\underset{1}{\text{CHO}}\cdot\underset{2}{\overset{*}{\text{C}}\text{HOH}}\cdot\underset{3}{\overset{*}{\text{C}}\text{HOH}}\cdot\underset{4}{\overset{*}{\text{C}}\text{HOH}}\cdot\underset{5}{\overset{*}{\text{C}}\text{HOH}}\cdot\underset{6}{\text{CH}_2\text{OH}}.$$

Bei der Ringbildung und Ausbildung des CHOH entsteht nun bei „1“ ein neues asymmetrisches C-Atom und

es gibt zwei neue Stereomere, eben die α- und β-Formen von jeder Aldose.

$$\begin{array}{ccc} H \cdot \overset{*}{C} \cdot OH & & HO \cdot \overset{*}{C} \cdot H \\ \vdots & \text{und} & \vdots \end{array}$$

Was nun die Struktur anlangt, so ist nach *Haworth* zweifellos, daß alle kristallisierenden freien Aldosen die <1,5>-Brücke haben, Pentosen wie Hexosen, die Ketohexosen <2,6> also sämtlich Pyranosen sind. Die Furanose-Form tritt nur gebunden auf, sie ist frei nicht beständig (Heterozucker, h-Zucker, alloiomorphe Zucker). Eine h-Fructose ist im Rohrzucker gebunden, h-Glucose anscheinend in Polysacchariden.

Beim Abbau durch Gärung und in der tierischen Zelle werden wahrscheinlich nur die h-Zucker abgebaut, die freien Formen erst dazu umgelagert. Dabei spielt irgendwie das Insulin des Pankreas mit. Schon die bei jedem Abbau als Zwischenprodukte entstehenden Phosphorsäureester enthalten h-Zucker.

Durch diese Komplikationen wächst die Zahl der Isomeren enorm an. Schon die offene Hexoseform ergibt wie gesagt für die Aldosen acht Paare, also 16 Stereomere. Die Einführung der Ringformel führt bei jedem wieder zu zwei Formen, α und β, dann kommt noch die verschiedene Lage der O-Brücke hinzu, welche die Zahl mindestens verdoppelt. Es gibt also allein mindestens 4 d-Glucosen, 8 Glucosen und 64 Aldohexosen.

Von weiteren wichtigen Reaktionen, die die Folge der Ausbildung der . . . CHOH-Gruppe in 1 sind, seien nur noch zwei erwähnt. Die eine ist die Verätherung dieser sekundären Alkoholgruppe, die zu den **Glykosiden** führt. Man bezeichnet am besten die gesamte Gruppe dieser Zuckeräther als Glykoside, und benennt sie nach der Natur des Zuckers genauer als Glucoside (von der Glucose), Galaktoside, Arabinoside usw. Weiter unterscheidet man sie noch danach, ob beide Anteile des Äthers Zucker sind (Holoside), oder ob der andere Anteil ein Nichtzucker ist (Heteroside). Diese sind im einfachsten Falle Alkohole, dann entstehen die nur synthetisch hergestellten Gl. vom Typus des Methylglucosids. Dies hat die

Strukturformel $C_6H_{11}O_5 — O — CH_3$ und kommt in zwei Stereomeren, α und β, vor, von der α- und β-Glucose. In derselben Art kann man aus den verschiedensten Alkoholen, Phenolen, Terpenalkoholen usw. und den verschiedensten α- und β-Zuckern Glykoside herstellen. Auch in der Natur kommen eine Menge solcher Heteroside vor, meist von β-Glucose mit aromatischen Paarlingen (§ 97). Findet die Verätherung zwischen zwei Zuckern statt, so entstehen die Doppelzucker oder Biosen $C_6H_{11}O_5 — O — C_6H_{11}O_5 = C_{12}H_{22}O_{11}$.

Hierbei tritt stets bei einem der beiden Zucker die Bindung am C-Atom Eins auf; beim anderen kann es ebenfalls 1 sein, es kann auch 4 oder 6 sein. Sind beide „Carbonyle" in 1 verschwunden, so hört damit die Reduktionsfähigkeit auf.

Wichtig sind auch die Ester der Zucker, vor allem die mit Phosphorsäure, die bei der Gärung usw. als Zwischenprodukte entstehen. Sie haben die Formel $C_6H_{11}O_5 \cdot PO_4H_2$. Es gibt mindestens zwei, einen von der d-Glucose, einen von der d-Fructose. Sie enthalten Heterozucker.

Durch die zahlreichen Isomerien ist schon die Chemie der Monosen überaus verwickelt, und dies steigert sich bei den Biosen noch weiter dadurch, daß die die Ätherbindung vermittelnde O-Brücke wieder bei beiden Monosen an ganz verschiedenen Stellen sitzen kann. Hier ist also die Lage beider O-Brücken zu suchen, und so ist eigentlich bei keiner einzigen Biose die Struktur völlig sicher. Wir können auf diese Feinheiten hier natürlich nicht eingehen.

§ 76a. Biochemischer Abbau der Zucker, Gärung. Die Abbauprozesse der Zucker betreffen fast ausschließlich einige Hexosen. Pentosen sind nur durch Bakterien angreifbar, auch die meisten Hexosen sind unangreifbar. Die „Zymohexosen" sind Glucose, Mannose, Galaktose, sowie Fructose, stets nur die d-Formen. Der Vorgang des Abbaues ist im Anfange stets derselbe, ob Hefengärung, Milchsäurebildung oder oxydativer Totalabbau zu $CO_2 + H_2O$; die Differenzierung tritt erst in späteren Stufen ein. Wir wollen also hier nur die sauerstofflose „Gärung" beschreiben. (Näh. Grundriß der Biochemie, 6. Aufl., 1929.) Unter Gärung ganz allgemein versteht

man langsame, meist unter Gasentwicklung vor sich gehende Zersetzungsprozesse organischer Substanzen, unter dem Einfluß von Mikroben oder deren Enzymen. Doch hat sich dieser Begriff chemisch insofern gewandelt, als man nunmehr in erster Linie darunter versteht die Zersetzung von Zuckern — direkt oder nach ihrer Bildung aus Stärke, Cellulose usw. durch einfache Spaltprozesse — ohne Eingreifen freien Sauerstoffes. Es hat sich nämlich gezeigt, daß Gärungsprozesse, chemisch und biologisch betrachtet, genau in derselben Art durch Enzyme von Tieren und höheren Pflanzen bewirkt werden, also kein Reservat der Mikroben sind.

Das Wesen der Gärung, oder wie man sie danach besser nennen soll, der anaeroben Spaltung, ist eine Auflockerung des Zuckermoleküls durch Prozesse gleichzeitiger Oxydation und Reduktion an einem Molekül, bis es zerfällt, wobei als die wichtigsten Endprodukte entweder nur Milchsäure (I) oder Alkohol + CO_2 (II) auftreten (saure Gärung, alkoholische Gärung).

$$\text{I} \quad C_6H_{12}O_6 = 2CH_3 \cdot CHOH \cdot COOH$$
$$\text{II} \quad C_6H_{12}O_6 = 2CO_2 + 2C_2H_5 \cdot OH.$$

Andere Gärformen, wie die Buttersäuregärung, die Methangärung u. v. a. beruhen auf sekundären Stoffwechselprozessen der lebenden Bakterien und interessieren uns hier nicht weiter.

Diese beiden Hauptgärungen gehen auf denselben Anfangsvorgang zurück. Das Zuckermolekül wird zunächst unter Bindung an Phosphorsäure labilisiert — Einzelheiten sind noch unklar — und zerfällt in 2 Moleküle eines C_3-Körpers; es entsteht direkt oder indirekt eine Hydratform des Methylglyoxals, etwa $CH_3 \cdot CO \cdot CH(OH)_2$. Bei der Milchsäurebildung findet dann eine Umlagerung dieses labilen Hydrates zur stabilen Milchsäure statt, und damit ist der Prozeß zu Ende:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CHO + H_2O = CH_3 \cdot CHOH \cdot COOH.$$

Tritt dagegen die Alkoholgärung auf, so wird aus dem Methylglyoxalhydrat zunächst Brenztraubensäure durch Dehydrierung, und aus dieser Acetaldehyd $+ CO_2$;

dieser nimmt den bei der Dehydrierung freigesetzten Wasserstoff auf und wird zu Äthylalkohol (*C. Neuberg*)

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH(OH)_2 - H_2 = CH_3 \cdot CO \cdot COOH$$
$$CH_3 \cdot CO \cdot COOH = CH_3 \cdot CHO + CO_2$$
$$CH_3 \cdot CHO + H_2 = C_2H_5 \cdot OH.$$

Damit ist auch diese Gärungsgleichung aufgelöst.

Wenn man den Acetaldehyd abfängt, z. B. durch Na-Sulfit, kann man ihn aus den Gärgemischen isolieren. Dann entsteht als Reduktionsprodukt anstatt Äthylalkohol Glycerin (*Neuberg*).

Es sei noch bemerkt, daß auch der oxydative Totalabbau der Hexosen in der lebenden Zelle, ihre „Verbrennung" zu $CO_2 + H_2O$, zunächst auf demselben Wege verläuft: erst beim Acetaldehyd beginnt eine andere Kette von Reaktionen, die ihn, wohl über Essigsäure, allmählich unter CO_2-Abspaltung oxydieren, wobei freier Sauerstoff mitwirkt.

Alle diese Reaktionen vollziehen sich unter dem Einfluß eines ganzen Systems von Enzymen, den Gärungsenzymen oder Zymasen (Näh. s. mein Lehrbuch der Enzyme, Leipzig 1927). Ihre wichtigsten Teilfermente sind solche, die Oxydoreduktionen katalysieren, und im besonderen die Dismutation von Aldehyden (§ 53), nämlich Methylglyoxal oder Acetaldehyd. Ferner enthält die Zymase noch ein Enzym, das aus Brenztraubensäure CO_2 abspaltet, *Neubergs* Carboxylase.

Diese Enzyme finden sich in allen lebenden Zellen, auch tierischen. Zellfrei darstellbar sind sie aber bisher nur aus Hefen und vollziehen die alkoholische Gärung. Man erhält sie entweder nach *E. Buchner* durch Auspressen der mit Kieselgur zerriebenen Hefe durch starken Druck (200 Atmosphären) oder nach *Lebedew* durch spontanen Zerfall der leicht getrockneten Hefe in Wasser (Macerationssaft).

Der Gärung unterliegen nur natürliche Zucker, und von diesen nur die „Rechts"-Verbindungen, also auch die linksdrehende Fructose, ferner Glucose, Mannose, Galaktose. Aus racemischen Formen (§ 63) verzehren die Gärungszellen die d-Form, so daß nur die l-Form zurückbleibt. Auf diese Weise gelangt man häufig von den in-

aktiven racemischen Formen zu den linksdrehenden, z. B. bei der Weinsäure.

§ 77. Einzelne Zucker: Triosen. Durch Oxydation von Glycerin entsteht ein Gemisch zweier isomerer Triosen:

$$\underset{\text{Glycerinaldehyd}}{CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHO} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Dioxyaceton}}{CH_2OH \cdot CO \cdot CH_2OH}$$

Dieses Gemisch, Glycerose, polymerisiert sich sehr leicht zu einem Zucker mit 6 Kohlenstoffatomen (*Fischers* Synthese). Dioxyaceton entsteht ferner aus Glycerin durch Einwirkung gewisser Bakterien (Sorbosebakterien). Glycerinaldehyd kann durch Oxydation des Acroleins $CH_2 : CH \cdot CHO$ (§ 53) gewonnen werden.

Tetrosen: Erythrose, aus Erythrit durch Oxydation. Andere durch Abbau der Pentosen erhalten.

Pentosen. $CH_2OH \cdot (CHOH)_3 \cdot CHO$. Sind nicht gärungsfähig. Geben beim Kochen mit Säuren Furfurol (§ 100). **l(+)-Arabinose** findet sich weit verbreitet in Pflanzen, gebunden als Pentosan, vor allem in den Gummiarten; hergestellt aus Gummi arabicum durch Kochen mit Schwefelsäure. Sie dreht rechts, ist aber nach ihrer Konfiguration (§ 5) zur Linksreihe gehörig.

Das Gemisch beider gibt d,l-Arabinose, die gelegentlich im Harn vorkommt; auch d(—)-Arabinose kommt (als Glykosid der Aloë) in der Natur vor.

d(+)-Xylose aus Holzgummi, Stroh, Jute, durch Hydrolyse mit Schwefelsäure.

d(—)-Ribose, synthetisch durch Umlagerung aus Arabinose, ferner in Glykosidbindung mit Purinen und Pyrimidinen in Nucleinsäuren (§ 103); Lyxose nur künstlich hergestellt.

Rhamnose, in verschiedenen Pflanzen, ist eine Methylpentose: $CH_3(CHOH)_4CHO$, dgl. Fucose im Seetang.

§ 78. Hexosen. Die Hexosen sind Zucker mit sechs Kohlenstoffatomen. Sie entstehen durch Spaltung (Hydrolyse) aus den Kohlenhydraten der Rohrzucker- und Stärkegruppe. Alle Hexosen geben beim Kochen mit Säuren Lävulinsäure (§ 59).

Man unterscheidet folgende Hexosen:

1. Aldosen: $CH_2OH(CHOH)_4CHO$.

   Glucose (Traubenzucker), auch Dextrose genannt.
   Mannose.
   Galaktose.
   Talose, Idose, Gulose, künstlich hergestellt.

2. Ketosen: $CH_2OH \cdot (CHOH)_3 \cdot CO \cdot CH_2OH$.
Fructose, Fruchtzucker (auch Lävulose genannt).
Sorbose.

Die Hexosen sind zu den sechswertigen Alkoholen reduzierbar, deren Aldehyde sie sind, und zwar: Glucose zu Sorbit, Galaktose zu Dulcit, Mannose zu Mannit.

Sie lagern ferner Blausäure an und gehen so in Heptonsäuren über:

$$CH_2OH \cdot (CHOH)_4 \cdot CH < {OH \atop CN} \rightarrow$$
$$CH_2OH \cdot (CHOH)_4 \cdot CHOH \cdot COOH,$$

die man zu Heptosen reduzieren kann. (Synthese höherer Zucker von *E. Fischer.*)

Bei der Oxydation geben die Hexosen erst durch Oxydation der Aldehydgruppe die Hexonsäuren und durch weitere Oxydation auch der primären Alkoholgruppe zweibasische Säuren, Zuckersäure usw. (§ 64).

d(+)-Glucose, Traubenzucker. $C_6H_{12}O_6 + H_2O$. Zuerst von *Marggraf* (ca. 1750) rein hergestellt.

Vorkommen: Im Saft vieler Früchte, neben Fructose; in kleiner Menge (0,1 %) im Blut. Pathologisch im Harn.

Bildung: Aus Stärke, Glykogen, Cellulose, Milch- und Rohrzucker durch Hydrolyse. Zwischenprodukt bei der Darstellung aus Stärke sind die sog. Dextrine, ferner Maltose; bei der Cellulose die Cellobiose. Technische Darstellung durch Hydrolyse von Stärke (Stärkezucker). Auch die Spaltung von Cellulose liefert in technisch durchführbarem Verfahren Glucose (*R. Willstätter, Bergius*).

Eigenschaften: Körnige Masse, aus sechsseitigen Blättchen bestehend. Stark rechtsdrehend. Löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, nicht in Äther. Die Lösung enthält ein Gleichgewicht von α- und β-Glucose.

Synthese: (*E. Fischer*) Acroleinbromid (§ 53) geht über in α-Acrose gleich d,l-Fructose. Diese wird reduziert

zu Mannit, dieser oxydiert zu Mannose — Mannonsäure — diese umgelagert (durch Kochen mit Chinolin) in Gluconsäure, diese reduziert zu Glucose.

Glucose läßt sich als Aldehyd leicht oxydieren und wirkt dadurch reduzierend, z. B. auf *Fehling*sche Lösung unter Abscheidung von Kupferoxydul. Salpetersäure oxydiert zu Oxalsäure.

Geht bei der Oxydation in die Gluconsäure, weiterhin in die Zuckersäure, bei der Reduktion in Sorbit, den dazu gehörigen sechswertigen Alkohol über.

Ein anderes wichtiges Oxydationsprodukt ist die Glucuronsäure $COOH \cdot (CHOH)_4 \cdot CHO$, bei der also die Aldehydgruppe intakt geblieben ist. Sie bildet sich auch im Tierkörper und kommt an Phenol usw. gebunden im Harn vor.

Glucose ist der wichtigste Nährstoff unter den Kohlenhydraten. Neben ihr kommen nur noch Fructose aus Rohrzucker, Galaktose aus Milchzucker sowie Mannose in Betracht. Alle anderen Kohlenhydrate sind an sich keine Nährstoffe, sie müssen erst durch die Verdauungssäfte gespalten werden, wobei Stärke und Glycogen nur d-Glucose liefern.

l-Glucose. Aus l-Gluconsäure durch Reduktion. Dreht ebenso stark links, wie die Glucose rechts.

Stereomer mit Traubenzucker sind:

d(+)-Mannose. Findet sich in dem Polysaccharid Mannan (s. u.) in vielen Pflanzen. Entsteht durch Reduktion von Mannonsäure und Oxydation von Mannit.

d-Galaktose. Aus Milchzucker durch Hydrolyse.

Strukturisomer sind die Ketosen:

d(—)-Fructose. $CH_2OH \cdot (CHOH)_3 \cdot CO \cdot CH_2OH$.

Aus Rohrzucker neben d-Glucose. Findet sich in den Früchten. Linksdrehend. Gewonnen meist aus Inulin (einer in Georginen und Zichorien vorkommenden Polyose) durch verdünnte Säuren.

Sorbose in Vogelbeeren.

Höhere Monosen. Glucoheptose $CH_2OH \cdot (CHOH)_5 \cdot COH$ aus Glucose durch Blausäure und Reduktion der entstandenen Glucoheptonsäure, ebenso aus dieser Glucooktose und aus dieser wieder Gluconononose (*E. Fischer*). Auch Decosen sind dargestellt. Eine Ketoheptose findet sich in Laurus persea natürlich vorkommend.

Eine Aminohexose ist das **Glucosamin** (Chitosamin), das dasselbe Osazon liefert wie die Glucose, also die Formel

$$CH_2OH \cdot (CHOH)_3 \cdot CH < {NH_2 \atop CHO}$$

besitzt, mit der Konfiguration der Glucose. Es entsteht bei der Spaltung einiger Glykoproteide (§ 106), und vor allem des Chitins, der Stützsubstanz des Crustaceenpanzers, das sich als ein N-haltiges Polysaccharid auffassen läßt. Ein stereomeres Chondrosamin entsteht ebenfalls aus verschiedenen Proteiden.

§ 79. Biosen (Disaccharide). Die Biosen, $C_{12}H_{22}O_{11}$, entstehen aus den Monosacchariden durch Wasserabspaltung aus den primären Alkoholgruppen, sind also die Anhydride, die Äther der Monosen (Holoside, § 76) und gehen durch Wasseraufnahme wieder in diese über. Die wichtigsten Biosen sind folgende:

Rohrzucker (Saccharose), besteht aus je 1 Mol. d-Glucose und d-Fructose. Vorkommen: In allen Früchten und im Safte vieler Pflanzen, namentlich im Zuckerrohr und der Runkelrübe.

Darstellung: Aus Zuckerrohr durch Auspressen und Eindampfen des Saftes bis zur Krystallisation. Aus Zuckerrüben durch Auslaugung, Behandlung mit Kalk zur Entfernung der Säuren, Ausfällen des Kalkes mit Kohlensäure, Kochen mit Tierkohle, Filtrieren und Eindampfen. 100 kg Rüben liefern etwa 18 kg Rohzucker, der dann noch nach verschiedenen Verfahren weiter gereinigt, raffiniert wird. Der nicht krystallisierende restierende Sirup heißt Melasse.

Eigenschaften: Große Prismen (Kandiszucker), leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich. Reduziert nicht *Fehling*sche Lösung. Verkohlt beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure, gibt beim Erhitzen über den F. auf 200° Caramel. Dreht rechts. Das durch Hydrolyse (z. B. durch verdünnte Säuren) aus ihm erhaltene Gemenge von d-Glucose und d-Fructose dreht links, weil die mit der d-Glucose in gleicher Menge entstehende d-Fructose stärker links dreht, als die d-Glucose rechts. Man bezeichnet daher diese Reaktion als Inversion (Umkehrung) und den entstandenen Zucker als

Invertzucker. Aus Invertzucker besteht z. B. der Honig und auch der sog. Kunsthonig.

Maltose, Malzzucker, aus 2 Mol. d-Glucose. Entsteht durch das Enzym Amylase aus Stärke. Maltose reduziert *Fehling*sche Lösung.

Weitere Disaccharide aus zwei Mol. Glucose sind Cellobiose, ein Abbauprodukt der Cellulose, ferner Gentiobiose aus verschiedenen Glykosiden, z. B. Amygdalin, eine Isomaltose, die beim Stärkeabbau auftritt, besser Dextrinose genannt, da sie von einer synthetisch hergestellten Isomaltose *Emil Fischers* verschieden ist, endlich noch die selten vorkommende Trehalose.

Milchzucker, Laktose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Findet sich in der Milch. Dargestellt aus Molken. Reduziert *Fehling*sche Lösung. Zerfällt bei der Hydrolyse in d-Galaktose und d-Glucose.

Weitere Disaccharide aus Glucose und Galaktose sind teils synthetisch hergestellt, teils im Abbau, z. B. Melibiose aus Raffinose.

Trisaccharide $C_{18}H_{32}O_{16}$ sind z. B. Raffinose im Rübenzucker u. a. Raffinose liefert bei der Spaltung durch das Ferment Emulsin Rohrzucker und Galaktose, durch Hefen aber Fructose + Melibiose.

Tierische Milch. Die tierische Milch ist eine Emulsion von Fetttröpfchen in einer Flüssigkeit, die Salze, Eiweißstoffe (ein Phosphorproteid [§ 106] Casein sowie Lactalbumin) und Milchzucker (ca. 4,5%) enthält. Von dem emulgierten Fett rührt das trübe Aussehen her. Die Hauptmenge des Fettes schwimmt, da leichter als Wasser, als Rahm obenauf, aus dem man die Butter bereitet. Durch Labfermente (besonders das im Kälbermagen enthaltene) gerinnt das in der Milch enthaltene Casein und bildet den Käse. Das Filtrat ist die Molke. Das Dickwerden der Milch beim Stehenlassen ist eine ganz andere Erscheinung, bei der einfach das Casein durch die von Bakterien gebildete Milchsäure ausgefällt wird.

Um die Milch von Bakterien zu befreien, wird sie sterilisiert. Dies bewirkt man am besten im *Soxhlet*schen Apparat, indem die Milch in festverschlossenen Flaschen auf ca. 100° erhitzt wird. Pasteurisieren ist Erhitzen auf etwa 65°; Biorisieren Erhitzen feinzerstäubter Milch auf etwa 70° und sofortige Abkühlung. Beide Methoden sind zur kurzdauernden Erhaltung der Milch ausreichend und dem Sterilisieren vorzuziehen.

Kondensierte Milch ist Milch, die mit 80 g Rohrzucker auf das Liter versetzt, auf $^1/_5$ des ursprünglichen Volums eingekocht, heiß in Blechbüchsen gebracht und fest verlötet wird.

Kefyr ist eine milchsäure-, pepton- und alkoholhaltige Milch, die durch eine besondere Gärung (Kefyrpilze) bereitet wird. Kumys und Yoghurt sind etwas sehr Ähnliches.

Käse. Man unterscheidet Fettkäse und Magerkäse. Zu ersterem benutzt man die Milch mit dem Rahm, zu letzterem entrahmte Milch. Die „Reifung“ der Käse ist ein sehr komplizierter Prozeß, bei dem hauptsächlich proteolytische Fermente, Milchsäurekeime und Schimmelpilze wirksam sind.

Zuweilen wird die Milch durch Bakterien oder Schimmelpilze gefärbt (Blutmilch).

§ 80. Polyosen (Polysaccharide) $(C_6H_{10}O_5)_x$. Die Körper dieser Gruppe sind meist in Wasser unlöslich oder nur kolloidal löslich, geschmacklos, in Alkohol unlöslich. Sie sind ebenfalls als Anhydride der Zucker zu betrachten, meist optisch aktiv. Jod gibt meist charakteristische Reaktionen. Über ihre Konstitution hat sich in den letzten Jahren eine überaus interessante und für die Theorie der Chemie grundlegend wichtige Diskussion entwickelt. Die meisten Polyosen sind kristallinisch und zeigen im Röntgendiagramm bestimmte „Elementarkörper“ von einigen wenigen Zuckergruppen, 2—4. Die Frage ist nun, ob diese Bausteine auch chemisch die letzten Einheiten sind, d. h. kleine Moleküle von Zuckeranhydriden, $C_6H_{10}O_5$ oder $C_{12}H_{20}O_{10}$, die ihrerseits durch Nebenvalenzen zum kolloiden „Associat“ vereinigt sind, oder ob die Polyosen lange anhydrische Zuckerketten, alle durch O verbunden, sind, und der kolloide Zustand direkt eine Folge der riesigen Moleküle ist. Die heute meist vertretene Ansicht ist wieder auf die ältere Kettentheorie zurückgegangen: man hält die Polyosen für sehr lange Zuckerketten; wahrscheinlich aber sind diese Ketten doch noch nicht die kolloide „Micelle“ an sich, sondern diese Ketten sind ihrerseits noch, sozusagen in der Quere, durch „Nebenvalenzen“ verbunden. Nach *K. H Meyer* besteht z. B. Cellulose aus „Hauptvalenz-Ketten“ von 50—150 Glucosen, die nun wieder durch Association die hochkolloide Cellulose bilden. Beim schonenden Abbau, bei dem noch nicht ausschließlich freie Zucker entstehen,

können unter Auflösung der Nebenvalenzen und gleichzeitig Verkürzung der Ketten alle möglichen, nicht zu trennenden Zwischenprodukte entstehen (Dextrine u. dgl.). Beim Abbau mit Eisessig entstehen sogar unter Lösung der Hauptvalenzen Acetylderivate einfacher Zuckeranhydride, die sich aber bei Abspaltung der Acetylreste wieder vereinigen. Anscheinend sind also die freien Zuckeranhydride nicht beständig, wahrscheinlich weil es alloiomorphe Formen mit <1,4>-Bindung sind. Dagegen entstehen beim hydrolytischen Abbau, durch Säuren oder Enzyme, unter Eintritt von Wasser die Biosen. Die ganze Frage ist noch voller Unklarheiten.

Stärke, Amylum. In allen assimilierenden Pflanzen. Bildet sich durch Vermittlung des Chlorophylls aus der aufgenommenen Kohlensäure (§ 53). Kleine weiße Körnchen von konzentrischer Schichtung. Sie bestehen aus zwei chemisch verschiedenen Substanzen, Amylose und Amylopectin, das eine Art Hülle bildet. Beim Erwärmen mit Wasser entsteht Kleister. Bei geringer Spaltung wird Stärke zunächst in Wasser löslich („lösliche Stärke"). Stärke reduziert nicht *Fehling*sche Lösung und kann nicht direkt gären, sondern muß stets vorher in Zucker umgewandelt werden, entweder durch das Ferment Amylase, das sie in Maltose spaltet (Malzbereitung aus Gerste für die Bierbrauerei, s. § 42), oder durch Säuren, die d-Glucose erzeugen. Jod färbt Amylose prachtvoll blau, die Farbe verschwindet beim Erwärmen, tritt aber beim Erkalten wieder auf. Sehr empfindliche Reaktion. Amylopectin enthält im Gegensatz zur Amylose organisch gebundene Phosphorsäure.

Glykogen, tierische Stärke, spielt im tierischen Organismus dieselbe wichtige Rolle, wie die Stärke in den Pflanzen. Findet sich besonders reichlich in Leber und Muskeln, wo es als Reservestoff, aus dem Zucker entstanden, deponiert wird, um bei Bedarf wieder in Zucker überzugehen. Färbt sich mit Jod nicht blau, sondern rotbraun, es ist so gut wie identisch mit dem Amylopectin.

Als Zwischenprodukte beim Abbau von Stärke und Glykogen entstehen die sog. **Dextrine,** klebrige amorphe Massen. Sie sind

keine definierten chemischen Stoffe, sondern Gemische verschiedener Abbauprodukte. Das mit Jod nicht mehr färbende Achroodextrin scheint ein ziemlich einheitliches Trihexosan $C_{18}H_{30}O_{15}$ zu sein (*Pringsheim*).

Cellulose ist in der Pflanzenwelt außerordentlich verbreitet und sehr wichtig, da sie einen Bestandteil der Zellmembranen bildet. Filtrierpapier, Baumwolle bestehen fast ganz, Holz zum großen Teil aus Cellulose.

Im Tierreich findet sie sich nur bei den Tunicaten (Tunicin).

Man stellt sie dar durch aufeinanderfolgendes Auskochen von Filtrierpapier mit Kalilauge, Salzsäure, Wasser, Alkohol, Äther. Weißes amorphes Pulver, nur in ammoniakalischer Kupferoxydlösung (*Schweitzers* Reagens, Cuproxam) löslich; wird daraus durch Säuren wieder gefällt.

Cellulose besteht strukturmäßig nach *K. H. Meyer* (s. o.) aus langen Ketten von β-Glucose, wahrscheinlich in schon vorgebildeter Form von Cellobiose-Ketten, die dann durch verschieden starke molekulare Kräfte zu Micellen gebunden sind, den Kristallen der Cellulose (*R. O. Herzog*). So gibt es C. sehr verschiedener Angreifbarkeit gegen Hydrolyse (Säuren, Enzyme); die leichter angreifbaren nennt man Hemicellulosen; zu ihnen gehört das sehr weit verbreitete Lichenin (z. B. in Samen). Diese werden auch durch tierische Verdauungsfermente von Wirbellosen angegriffen, die „echten" C. schwer (Baumwolle usw.); aber keine C. wird von den Verdauungsenzymen der Wirbeltiere verdaut, sie werden nur von Bakterien angegriffen. Deshalb können die Pflanzenfresser Cellulose in der Nahrung weitgehend ausnutzen, da sie durch die Gärungen in ihrem Darm in verdauliche Stoffe verwandelt wird, andere Tiere (Mensch, Fleischfresser) nur im Maße der hier geringfügigen Gärung sehr wenig. Holz ist eine Cellulose, die mit Lignin, dem eigentlichen Holzstoff von aromatischer Natur, durchsetzt ist, sie ist auch für Bakterien nicht angreifbar, ähnlich Stroh. Man kann diese „inkrustierenden Substanzen" durch Säure oder Natronlauge entfernen, dadurch wird Holz, resp. Stroh für Pflanzenfresser verdaulicher.

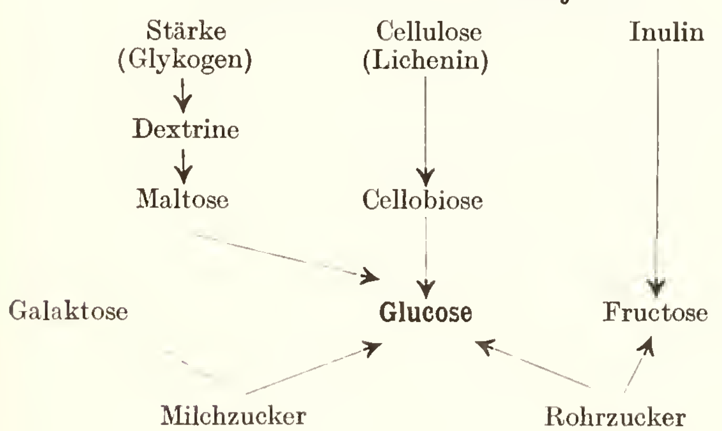
Auch die Pappen-, Zellstoff- und Papierfabrikation beruht auf einer Entholzung der Pflanzenfasern, meist mit schwefliger Säure.

Verdünnte Schwefelsäure spaltet C. über Cellobiose in d-Glucose, ebenso sehr starke HCl, was technisch zur Gewinnung von Zucker zu Fütterungszwecken benutzt wird (*Bergius*).

Konzentrierte Schwefelsäure gibt das Amyloid, das mit Jod blau wird, nicht zu verwechseln mit dem „Amyloid" tierischer Zellen, das sich als pathologisches Produkt bildet und den Eiweißstoffen nahesteht. Pergamentpapier ist Papier, das oberflächlich in Amyloid verwandelt ist.

Schießbaumwolle, Cellulosetrinitrat, entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Cellulose. Sehr energischer Explosivstoff. **Collodium** ist die alkoholisch-ätherische Lösung eines etwas weniger nitrierten Produktes, das in der Medizin und Photographie verwendet wird und mit Campher zusammen das Celluloid liefert.

Überblick über die Kohlenhydrate



Gelöste Cellulose, durch Wasser resp. wässerige Lösungen, z. B. von Säuren, in Fadenform wieder ausgeschieden, gibt **Kunstseide.** Als Lösungsmittel kann man *Schweitzers* Reagens (Kupferseide), Nitrieren und Auflösen der Nitrate in Alkoholäther (Chardonnetseide)

oder Acetylieren (Acetatseide) benützen; das wichtigste Verfahren ist aber heute das Viscose-Verfahren: Auflösen alkalisierter C. in Schwefelkohlenstoff. — Filme werden aus Celluloid oder aus Acetatcellulose (Cellon) hergestellt. — Lacke ebenfalls aus Nitrocellulose.

Papier. Ungeleimtes Papier ist reine Cellulose, dargestellt durch Aufschließung mit Säuren oder Alkalien aus Lumpen oder Holzfasern. Mit Wasser zerstampft (Papierbrei), dann geformt und getrocknet. Schreibpapier ist mit Alaun geleimt.

Andere Polysaccharide sind Inulin (in Georginen usw.), das nur Fructose liefert, ferner z. B. Mannane, Galaktane, welche die entsprechenden Zucker liefern, wenn sie gespalten werden, in verschiedenen Samen usw. Sie bilden einen Anteil der sog. Hemicellulosen, die auch Pentosane enthalten und als Reservestoffe für den wachsenden Embryo usw. anzusehen sind.

Polyosen, die Pentosen enthalten (Pentosane), sind z. B. das Xylan des Strohes und das Araban, das sich im Gummi arabicum findet. Sie geben bei der Spaltung Xylose, resp. Arabinose. Sie finden sich vielfach in Pflanzen.

Ähnlich sind auch die Pectinstoffe gebaut, die in allen Pflanzen vorkommen, besonders in Früchten, sowie die Pflanzenschleime. Sie enthalten Galaktose als Galakturonsäure, der Glucuronsäure stereomer (*F. Ehrlich*), und Methanol.

Cyclische Verbindungen

I. Carbocyclische Verbindungen

§ 81. Ringe mit 3—5 Gliedern:

Trimethylen $CH_2 — CH_2$, beide an CH_2 gebunden (Dreiring)

Tetramethylen (Cyclobutan)
$$\begin{array}{ccc} CH_2 & — & CH_2 \\ | & & | \\ CH_2 & — & CH_2 \end{array}$$

Pentamethylen (Cyclopentan)
$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \diagdown \\ | \qquad\qquad\quad CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \diagup \end{array}$$

sind Kohlenwasserstoffe mit ringförmiger Kette, die den Olefinen (§ 39) isomer sind, sich aber von ihnen durch die mangelnde Additionsfähigkeit unterscheiden: Es sind gesättigte Kohlenwasserstoffe.

Sie geben als solche Substitutionsprodukte. Durch Halogene werden die Ringe gesprengt, und es entstehen so Additionsprodukte, z. B.

$$\text{Trimethylendichlorid } CH_2 < \begin{array}{l} CH_2Cl \\ CH_2Cl \end{array},$$

das über das Cyanid in Glutarsäure überzuführen ist (§ 62).

Tetra- und Pentamethylendiamin (Putrescin resp. Cadaverin) entstehen bei der Eiweißfäulnis. Über Cyclohexan s. § 95. Wichtige Derivate des Cyclopentans sind die Naphthensäuren des Erdöls.

Sechsringe. (Aromatische Reihe)

§ 82. Benzol C_6H_6 =
$$\begin{array}{ccc} & CH & \\ CH & & CH \\ CH & & CH \\ & CH & \end{array}$$

Vorkommen: Im Leuchtgas entdeckt von *Faraday* 1825, im Steinkohlenteer nachgewiesen von *A. W. Hof-*

mann. Der Benzolring ist im Graphit vorgebildet, der aus zahlreichen aneinander gebundenen Ringen besteht, im Gegensatz zum Diamant.

Diese Ringe liegen (vgl. § 32) in einer Ebene, sie umfassen drei Valenzen des C nach der Formel

CH
HC CH
HC CH
CH

; die vierte Valenz ist die, welche die übereinanderliegenden Systeme verbindet, sie ist viel schwächer; damit scheint das alte Problem der Struktur des Benzolringes, die wir hier nach der alten *Kekulé*schen Formel (abwechselnd doppelte und einfache Bindung) nur unvollkommen angedeutet haben, seine Lösung zu finden.

Synthese: Acetylen wird durch glühende Röhren geleitet: $3C_2H_2 = C_6H_6$.

Darstellung: aus Leuchtgas durch Abkühlen oder Absorption mit aktiver Kohle und aus Steinkohlenteer. Dieser entsteht als Nebenprodukt bei der Leuchtgasbereitung (s. Anorg. Ch.). Er bildet ein ungemein kompliziertes Gemenge von Kohlenwasserstoffen, ferner sauren und basischen Produkten. Der bei niederer Temperatur der Verkokung hergestellte sog. „Urteer" enthält wenig Benzol, aber viel offene KWSe und Phenole; dies sind die primären Stoffe und die Benzolhomologen sekundäre Reaktionsprodukte (*Franz Fischer*). Zur Trennung wird der Teer zunächst destilliert, ein Teil geht über, der größere Teil bleibt als Pech zurück. Das Destillat wird nun in bestimmten Temperaturintervallen (fraktioniert) nochmals destilliert. Dabei entstehen in der Hauptsaehe vier Anteile: 1. bis 170° Leichtöl, im ganzen ca. 2—4% des Tecrs, enthält hauptsächlich Benzol, Toluol und Xylole, 2. 170—260°: enthält vor allem Mittelöl: Naphthalin und Phenole. 3. Schweröl bis 300° Phenole, Naphthalin, Chinolin usw. 4. Anthracenöl bis 340°; Anthracen, Phenanthren, Akridin usw. Reinigung des Leichtöls erst durch nochmalige Fraktionierung in 4 verschiedene Anteile, dann Behandlung mit konz. H_2SO_4 zur Entfernung heterocyclischer Stoffe, die als Cumaronharz Verwendung finden. Benzol wird dann durch noch-

maliges Fraktionieren gewonnen. Es enthält stets etwas Thiophen (§ 100).

Chemisch rein aus Benzoesäure und Kalk (Abspaltung von CO_2).

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp. 80,4°; sp. G. 0,9. In Wasser unlöslich, brennt mit stark rußender Flamme. Gutes Lösungsmittel für Fette usw. Wird als Ausgangsmaterial für viele Synthesen und als Treibmittel für Explosionsmotore benutzt.

Die Homologen des Benzols finden sich teils ebenfalls im Steinkohlenteer, teils werden sie synthetisch dargestellt. Man stellt die aromatischen Kohlenwasserstoffe her aus Benzol + Alkylchlorid mit Hilfe von Aluminiumchlorid (*Friedel-Crafts*sche Reaktion). So aus Benzol + Methylchlorid: $C_6H_6 + CH_3Cl = C_6H_5 \cdot CH_3 + HCl$. Technisch werden sie heute z. T. durch Hydrieren der Phenole des Urteers gewonnen, so Toluol aus Rohkresol.

Toluol, im Teer. Die drei **Xylole,** Dimethylbenzole $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$ (o, m, p, § 37) ebenfalls im Teer.

Cymol, $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{smallmatrix}$ p-Methylisopropylbenzol, findet sich im Römisch-Kümmelöl. Ist die Stammsubstanz der Terpene und des Camphers (§ 96).

Ein Trimethylbenzol $C_6H_3(CH_3)_3$ ist das Mesitylen, das sich leicht aus Aceton durch Kondensation bildet.

Ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, der den Olefinen entspräche, ist das Styrol $C_6H_5CH : CH_2$.

§ 83. **Chlorbenzol** C_6H_5Cl aus Chlor und Benzol. Flüssigkeit. 3 Chlortoluole $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} Cl \\ CH_3 \end{smallmatrix}$, Ortho, Meta, Para.

Benzylchlorid $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$ aus Chlor und siedendem Toluol. Reagiert wie ein aliphatisches Chlorid, weil es sein Chlor in der Seitenkette hat (§ 9, 33).

Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$. Entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Benzol. Gelbes Öl, in Wasser unlöslich. Kp. 208°. Giftig. Wird wegen

seines dem Bittermandelöl sehr ähnlichen Geruches in der Parfümerie (Mirbanöl) verwendet. Geht bei der Reduktion in saurer Lösung in Anilin über.

Die Zwischenprodukte dabei sind Nitrosobenzol C_6H_5NO und Phenylhydroxylamin C_6H_5NHOH, wie sich bei der Reduktion mittelst des elektrischen Stroms nachweisen läßt. Als Nebenprodukt kann p-Aminophenol entstehen. In alkalischer Lösung entstehen Hydrazo- und Azoverbindungen (§ 85).

3 Dinitrobenzole $C_6H_4 < {NO_2 \atop NO_2}$ geben bei der Reduktion die Diaminobenzole oder Phenylendiamine.

Trinitrotoluol $C_6H_2 < {CH_3 \atop (NO_2)_3}$ ist ein wichtiger Sprengstoff.

Künstlicher Moschus ist Trinitrobutyltoluol oder -xylol (keine chemische Verwandtschaft mit dem natürlichen Moschus, nur große Ähnlichkeit des Geruches).

§ 84. Anilin, Aminobenzol oder Phenylamin $C_6H_5NH_2$.

Vorkommen: Im Steinkohlenteer und Knochenöl.

Entdeckung: Bei der trockenen Destillation des Indigos (Anil span. = Indigo) (*Unverdorben* 1830).

Darstellung: Aus Nitrobenzol durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (im Großbetrieb Eisen und Salzsäure). $C_6H_5NO_2 + 6H = C_6H_5NH_2 + 2H_2O$; neuerdings sind verschiedene Verfahren der katalytischen Hydrierung vorgeschlagen worden, z. B. Überleiten von Nitrobenzoldämpfen mit Wassergas ($CO + H_2$) über Katalysatoren.

Eigenschaften: Farblose, stark und unangenehm riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die an der Luft sich gelb färbt und schließlich verharzt. Kp. 184°. Etwas löslich in Wasser. Heftiges Blutgift.

Es ist in wässeriger Lösung scheinbar eine schwache Base, da nur wenig in der wirklich basischen Form $[(C_6H_5)NH_3]^{\cdot}OH'$ in Lösung geht, das meiste in der Pseudoform $C_6H_5 \cdot NH_2$ besteht, gerade wie beim Ammoniak (vgl. Anorg. Ch.). In Säuren dissoziiert es stark und bildet wahre Komplexsalze: Anilin-Chlorhydrat = $[(C_6H_5)NH_3]^{\cdot}Cl'$.

Verhalten: Anilin läßt sich in mannigfache Verbindungen überführen. Man muß dabei diejenigen unterscheiden, wo eine Substitution im Kern eintritt, z. B. Chlor-, Brom-, Nitroanilin, und die, bei denen die Aminogruppe substituiert wird, z. B. Methylanilin $C_6H_5NH(CH_3)$,

isomer mit den **Toluidinen** (Aminotoluolen), $C_6H_4 < {CH_3 \atop NH_2}$ und dem Benzylamin $C_6H_5 \cdot CH_2NH_2$.

Dimethylanilin $C_6H_5N(CH_3)_2$, isomer mit den **Xylidinen** (Aminoxylolen). $C_6H_3 < {(CH_3)_2 \atop NH_2}$, ist wichtig für die Farbstoffsynthese (vgl. § 98).

Diphenylamin $C_6H_5NHC_6H_5 = (C_6H_5)_2NH$ ist ein sekundäres aromatisches Amin (§ 28), gibt also mit salpetriger Säure Diphenylnitrosamin $(C_6H_5)_2N \cdot NO$.

Durch Einführung von Säureresten entstehen die Säureanilide, z. B.

Acetanilid, Antifebrin, $C_6H_5NHCOCH_3$, aus Essigsäure und Anilin (Kondensation):

$$C_6H_5 \cdot NH_2 + CH_3COOH = C_6H_5NHCOCH_3 + H_2O.$$

Weiße Krystalle. Nicht mehr übliches Fiebermittel, aber historisch wichtig, da es den Anstoß zur Erprobung acetylierter aromatischer Amine gab, die z. T. sehr wichtig als Fiebermittel u. dgl. sind (Phenacetin, in weiterem Sinne Antipyrin usw.).

Bei der Oxydation gehen Anilin und andere Aminoverbindungen, besonders leicht die Diamine, in sehr reaktionsfähige Substanzen über, und zwar entweder ein Molekül in Hydroxylamine oder Chinone, oder meist zwei zusammen in Azokörper oder substituierte Chinondiimine vom Typus $HN : C_6H_4 : N \cdot C_6H_5$. Diese Stoffe bilden sehr leicht Ringe mit Kernstickstoff und damit Farbstoffe der verschiedenen Klassen (Indamine, Phenazine usw.). Ist noch eine Methylgruppe vorhanden (Toluidin), so entstehen unter deren Einbeziehung als Methankohlenstoff die Triphenylmethanfarbstoffe vom K-W-Stoff $(C_6H_5)_3CH$ usw.

Die Diamine, **Phenylendiamine**, treten in den üblichen 3 Reihen auf und sind sehr reaktionsfähige Körper, die allerlei interessante Übergänge zu heterocyclischen Ringen zeigen. Die Paradiamine gehen leicht in Chinonimine und Chinone über und sind sehr wichtig für die Farbstoffsynthese, z. B. das Dimethyl-paraphenylendiamin $C_6H_4 {\diagup NH_{2(1)} \atop \diagdown N(CH_3)_{2(4)}}$.

Aus den Salzen der primären Amine und salpetriger Säure entstehen die

Diazoverbindungen (*Grieß* 1860),
z. B. das Chlorid nach der Gleichung:

$$C_6H_5NH_2HCl + NOOH = [C_6H_5N:N]Cl + 2H_2O.$$

In analoger Weise sind alle aromatischen primären Amine „diazotierbar“. Diese schrieb man früher mit fünfwertigem Stickstoff, sie sind aber Diazoniumsalze, Komplexsalze des N mit der Koordinationszahl 4 wie die der Ammoniumbasen (§ 46): $[(C_6H_5)N:N]^{\cdot}Cl'$. In alkalischer Lösung lagern sie sich in die Diazotate um: $C_6H_5 \cdot N:N \cdot O \cdot K$. Diese Form vollzieht die so ungemein wichtige Reaktion der Kuppelung (§ 85).

Die Diazoverbindungen sind außerordentlich reaktionsfähig und von größter Bedeutung für die synthetische Technik. Sie geben beim Erwärmen mit Wasser unter lebhafter Stickstoffentwicklung Phenole: $C_6H_5N_2Cl + H_2O = C_6H_5OH + HCl + N_2$, mit Chlorkupfer die Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe, analog mit Bromkupfer, mit Cyankupfer die Cyanide oder Nitrile:

$$2C_6H_5N_2Cl + Cu(CN)_2 = 2C_6H_5CN + 2N_2 + CuCl_2;$$

also aus Diazobenzol: Cyanbenzol oder Benzonitril. Geht beim Verseifen in Benzoesäure über.

Mit primären oder sekundären Aminen geben sie Diazoaminoverbindungen, die sich leicht in Aminoazoverbindungen umlagern:

$$Ar^{1)} \cdot N:N \cdot NHAr \rightarrow Ar \cdot N:N \cdot Ar(NH_2) \text{ (s. u.)}.$$

Durch Reduktion gehen die Diazokörper in die Hydrazine, Diazobenzol in **Phenylhydrazin** über:

$$C_6H_5N_2Cl + 4H = C_6H_5NH \cdot NH_2 + HCl.$$

Bei 23° schmelzende Krystalle, Kp. 241°, giftig; stark reduzierend. Dieses und andere Hydrazine sind von großer Wichtigkeit für die Erkenntnis der Aldehyde und Ketone, namentlich der Zucker, mit denen sie sehr gut charakterisierte Verbindungen geben (Osazone). (Vgl. § 78.)

---

[1]) Ar sei ein aromatisches Radikal: Phenyl C_6H_5, Tolyl C_7H_7, $NO_2C_6H_4$ usw. (allgemein „Aryl“ genannt).

Dient ferner zur Darstellung des **Antipyrins,** eines sehr wichtigen Fiebermittels, aus Phenylhydrazin und Acetessigester (§ 59).

§ 85. Azoverbindungen mit der Gruppe — N : N — entstehen durch vorsichtige Oxydation der primären Amine:

$$\begin{matrix} Ar \cdot NH_2 \\ Ar \cdot NH_2 \end{matrix} + 2O = Ar \cdot N : N \cdot Ar + 2H_2O,$$

oder durch Reduktion von Nitrobenzol in alkalischer Lösung, auch durch elektrischen Strom.

Als Zwischenprodukt entsteht Hydrazobenzol $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$. Die Hydrazobenzole sind farblos, erst durch die Doppelbindung als „chromophore Gruppe" wird die Färbung hervorgerufen. Aber Azobenzol und seine Homologen sind zwar gelb bis rot gefärbt, aber keine Farbstoffe; zu Farbstoffen, die also Gewebe anfärben, werden sie erst durch Substitution mit „auxochromen Gruppen", z. B. Amino- oder Hydroxylgruppen.

$$\text{Aminoazobenzol } C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2 \\ N : N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

$$\text{Oxyazobenzol } C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ N : N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

ebenso Diamino-, Dioxyazobenzol usw., besonders deren Sulfosäuren sind Farbstoffe, die Azofarbstoffe.

Diese Farbstoffe entstehen durch die „Kuppelung" aus Diazokörpern und anderen aromatischen Stoffen, wobei die Diazogruppe und zwar in Form des Diazotates sich in den Kern substituiert, z. B.

$$\underset{\text{Dimethylanilin}}{C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2} + \underset{\text{Diazobenzol}}{OH \cdot N : N \cdot C_6H_5}$$

$$= \underset{\text{Dimethylaminoazobenzol}}{(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_5}$$

Diese Kuppelung geschieht bei tertiären Aminen direkt, bei primären und sekundären über die Diazoaminoverbindungen (s. o).

Die einfachsten, meist nur historisch wichtigen Azofarbstoffe sind u. a. Chrysoidin (1875) = m-Diaminoazobenzol, Methylorange das Natriumsalz der Dimethylaminoazobenzolsulfosäure; Bismarckbraun ist Triaminoazobenzol; Tropäoline sind Oxyazobenzole usw. Praktisch wichtig sind aber vor allem die, welche Naphthalinreste oder Benzidinreste enthalten, ferner die Disazoverbindungen von der allgemeinen Form Ar — N = N — Ar — N = N — Ar. Unter diesen finden sich die wertvollen Farbstoffe, die Baumwolle ohne Beize färben (substantive Farbstoffe). Meist werden die Sulfosäuren verwendet.

Den Azoverbindungen analog sind die Arsenobenzolderivate, bei denen an Stelle des dreiwertigen N das dreiwertige As tritt. Diese Stoffe besitzen eine große Bedeutung als Heilmittel gegen tierische Parasiten (Spirillen usw.). Zu ihnen gehört das *Ehrlich*sche Heilmittel gegen Syphilis, das Dioxydiaminoarsenobenzol **(Salvarsan)** $NH_2(OH) \cdot C_6H_3As : AsC_6H_3(OH)NH_2$. Das Neosalvarsan ist das Formaldehyd-Sulfoxylat.

§ 86. Sulfosäuren. Die Sulfosäuren entstehen leicht aus fast allen aromatischen Verbindungen durch konzentrierte Schwefelsäure, sofern diese nicht zerstörend auf sie einwirkt. Man macht aus unlöslichen Verbindungen Sulfosäuren, um sie in Wasser löslich zu machen. Dies ist namentlich bei Farbstoffen von großer Wichtigkeit. Sehr viele unserer gebräuchlichen Farbstoffe sind Sulfosäuren oder deren Salze.

Benzolsulfosäure, $C_6H_5 \cdot SO_3H$, aus Benzol und Schwefelsäure. Bei längerer Einwirkung oder im geschlossenen Rohr entstehen drei **Benzoldisulfosäuren.** $C_6H_4(SO_3H)_2$.

Die Sulfosäuren geben beim Schmelzen mit festen Alkalien die Phenole; mit Cyankalium trocken destilliert die Cyanide.

Sulfanilsäure, p-Aminobenzolsulfosäure $C_6H_4 < \genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{SO_3H}$ aus Anilin und konz. Schwefelsäure.

Diese und andere Aminosulfosäuren lassen sich diazotieren und „kuppeln", so daß direkt Azofarbstoffe entstehen.

Durch Behandlung aromatischer Stoffe, vor allem Anilin, mit Arsensäure, entstehen die pharmakologisch sehr wichtigen p-Arsinsäuren, z. B. **Atoxyl**, Na-Salz der p-Aminophenylarsinsäure:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2 \\ AsO(OH)_2 \end{matrix}$$

Eine Acetylamino-oxyphenylarsinsäure ist das Stovarsol.

§ 87. Phenole, ArOH, sind den tertiären Alkoholen der Fettreihen vergleichbar, haben aber stärker sauren Charakter. So geben sie einerseits Äther, anderseits sind sie in Alkalien löslich zu Phenolaten, z. B. C_6H_5ONa.

Ihre OH-Gruppe ist im Benzolkern substituiert, bei Substitution in den Seitenketten entstehen dagegen die „aromatischen Alkohole". Die Phenole haben meist einen charakteristischen Geruch, sind giftig und vielverwendete Antiseptica.

Kompliziertere Phenole und ihre Derivate kommen in zahlreichen Abarten in Pflanzen vor, besonders als Glykoside und Gerbstoffe. Auch der Holzstoff Lignin ist ein hochmolekularer Komplex aus Phenolderivaten.

Sie entstehen 1. aus den Sulfosäuren durch Alkalischmelze: $ArSO_3H + 2KOH = ArOH + K_2SO_3 + H_2O$; 2. aus den Diazokörpern durch Wasser.

Phenol, Carbolsäure C_6H_5OH.

Vorkommen: Zusammen mit anderen höheren Phenolen im Steinkohlenteer (*Runge* 1834) und noch reichlicher in den bei niedrigerer Temperatur gewonnenen Schwelteeren, besonders aus Braunkohlen.

Darstellung: Aus dem Teer durch fraktionierte Destillation und durch Behandeln mit Natronlauge. (Es bildet sich Phenolnatrium C_6H_5ONa).

Eigenschaften: Krystalle, bei 43^0 flüssig, schwer löslich in Wasser (6%), aber durch wenig Wasser schon verflüssigt, eigentümlicher teerartiger Geruch, giftig. Wichtiges Antisepticum und Desinfektionsmittel (historisch das erste durch *Lister* angewendete).

Fäulnisprodukt der Eiweißkörper (aus Tyrosin usw.), findet sich im Darm und wird hauptsächlich an Schwefelsäure gebunden im Harn ausgeschieden.

Phenoläther sind im Hydroxyl substituiert: Methyläther, Anisol $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$. Phenetol ist der Äthyläther. Anisol findet Verwendung zur Abtötung der Läuse.

Nitrophenole $C_6H_4 < {NO_2 \atop OH}$ durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Phenol.

Aminophenole durch Reduktion der Nitrophenole. Phenetidin ist Aminophenetol $C_6H_4 < {OC_2H_5 \atop NH_2}$. Sein Acetylderivat ist das Phenacetin. Das Harnstoffderivat des Phenetols p-Phenetylcarbamid $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, ist der Süßstoff Dulcin, etwa 250mal so süß als Zucker.

Aus Aminophenolen entstehen durch Erhitzen mit Schwefel die sehr wichtigen Schwefelfarbstoffe (schwarz, braun, blau). Komplexe Hg-Verbindungen der Phenole sind sehr wirksame Antiseptica, z. B. zum Sterilisieren des Saatgutes (gegen Brandpilze usw.) (Uspulun u. ä.).

Durch konzentrierte Salpetersäure bei Gegenwart von konz. H_2SO_4 entsteht aus Phenol

Trinitrophenol, **Pikrinsäure** $C_6H_2 < {(NO_2)_3 \atop OH}$. Wichtiger gelber Farbstoff und Sprengstoff, besonders als Ammonsalz (Melinit); sehr giftig.

Methylphenole, Oxytoluole, Kresole $C_6H_4 < {CH_3 \atop OH}$ sind alle drei im Teer vorhanden (Rohkresol). Kresole und ähnliche Stoffe aus dem Rohteer werden in Seifenlösung als starke und billige Antiseptica vielfach angewendet. Es gibt zahlreiche wenig verschiedene Präparate, z. B. Lysol, Solveol. Aus dem Rohkresol wird durch katalytische Hydrierung (Ersatz des OH durch H) das wertvolle Toluol gewonnen.

Kresolderivate werden vielfach in der Behandlung der Schwindsucht verwendet.

Thymol, im Thymianöl, meist synthetisch aus m-Kresol hergestellt, ist ein Methylisopropylphenol $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ C_3H_7 \\ OH \end{cases}$. Mildes Antisepticum, zu Mundwässern usw.

§ 88. Zweiwertige Phenole aus den Disulfosäuren und den Phenolsulfosäuren durch schmelzendes Alkali.

Orthodioxybenzol, **Brenzcatechin** $C_6H_4 < {OH_{(1)} \atop OH_{(2)}}$ zuerst durch Destillation von Katechu (Gerbstoff von Acacia-Arten) dargestellt, jetzt meist aus seinem Methyl-

äther, dem **Guajacol** $C_6H_4 < {OH \atop OCH_3}$. Dieses findet sich im Buchenholzteer und ist in dem daraus hergestellten **Kreosot** enthalten, das als Konservierungsmittel und Heilmittel gegen Phthise Verwendung findet. Guajacol ist ungiftig, antiseptisch, unlöslich in Wasser.

Ein kompliziertes Derivat des Brenzcatechins ist das Adrenalin, der wirksame Stoff der Nebenniere, der physiologisch und pharmakologisch von großem Interesse ist. Es hat die Formel

$${OH \atop OH} > C_6H_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot NH(CH_3)$$

Auch synthetisch hergestellt ist es als Suprarenin im Handel. Bewirkt Verengerung der Arterien (künstliche Blutleere) und dadurch starke Steigerung des Blutdruckes. Ein ähnlich gebauter Stoff ist das gegen Asthma pharmaz. verwendete Ephedrin aus Ephedra-Arten.

Metadioxybenzol, **Resorcin** $C_6H_4 < {OH_{(1)} \atop OH_{(3)}}$ aus manchen Harzen durch Alkalischmelze. Weiße Prismen. Stark reduzierend. Antiseptisch. Gibt mit Phthalsäureanhydrid Fluorescein, aus dem durch Behandlung mit Brom der Farbstoff Eosin erzeugt wird (§ 94).

Paradioxybenzol, **Hydrochinon** $C_6H_4 < {OH_{(1)} \atop OH_{(4)}}$ durch Hydrierung von Chinon, in der Photographie als Entwickler viel benutzt, geht durch Oxydation wieder in

p-Chinon über. Chinon wird dargestellt aus Anilin mit Chromsäure. Es hat die Formel (I)

I: C:O / CH CH / CH CH / C:O (Sechsring)

II: C:O / C:O (Sechsring)

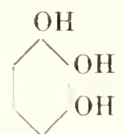
also die eines Diketones von einem teilweise hydrierten Benzolkern. Ganz analog ist das aus Brenzcatechin entstehende Ortho-Chinon (II).

Diese Art der Bindung, bei der die Ketonsauerstoffe durch die verschiedensten Gruppen ersetzt werden können, nennt man die „chinoide Bindung“, die besonders bei den Farbstoffen (§ 98) von großer Wichtigkeit ist.

Ein 1,3,5-Methyldioxybenzol ist das Orcin in Flechten, das bei der Oxydation in Gegenwart von NH_3 in den hochmolekularen Farbstoff Orseille übergeht.

Dreiwertige Phenole

Pyrogallol, Pyrogallussäure, 1,2,3-Trioxybenzol



aus Gallussäure durch Erhitzen (*Scheele* 1786). Starkes Reduktionsmittel. Findet in der Photographie als Entwickler Anwendung. Alkalische Pyrogallollösung absorbiert mit Begierde Sauerstoff und wird deshalb in der Gasanalyse benutzt.

Phloroglucin, 1,3.5-Trioxybenzol, aus verschiedenen Harzen durch Kalischmelze.

Eine salzsaure Phloroglucinlösung ist ein Reagens auf Pentosen und auf die Stoffe, die beim Erwärmen mit HCl Pentosen abspalten (Holz, Gummi usw.). Es entsteht dabei ein Stoff, der sich mit Phloroglucin kirschrot färbt (sogenannte „Furfurolreaktion"). Dagegen gibt Phl. mit Furfurol einen schwarzgrünen Niederschlag (vgl. § 77).

Höhere Phenole: $C_6(OH)_6$. Sein Kaliumsalz ist das Kohlenoxydkalium.

§ 89. Substitutionsprodukte der Homologen des Benzols. Bei den homologen Kohlenwasserstoffen, z. B. Toluol, kann die Substitution entweder wiederum in den Kern erfolgen. Dann entstehen den Benzolderivaten ganz analoge Produkte, z. B.

$$\text{Chlortoluol} \quad C_6H_4 < \begin{matrix} Cl \\ CH_3 \end{matrix}$$

$$\text{Toluidin} \quad C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ NH_2 \end{matrix}$$

(zur Fuchsinbereitung verwendet) usw. Von diesen gibt es jedesmal drei Isomere: Ortho-, Meta-, Parachlortoluol usw. Oder es können die Substituenten in die Seitenkette, in die Alkylreste eintreten, so daß der Benzolkern intakt bleibt; dann entsteht, z. B. aus Toluol und Chlor: $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$ Benzylchlorid.

Diese Substitutionen in den Seitenketten geben dann den Produkten den Charakter von Körpern der Fettreihe; so gibt z. B. das Benzylchlorid mit Wasser den Benzylalkohol $C_6H_5CH_2OH$, mit Ammoniak das Benzylamin $C_6H_5CH_2NH_2$, mit Cyankalium das Benzylcyanid $C_6H_5CH_2CN$, das beim Verseifen die Phenylessigsäure $C_6H_5CH_2COOH$ liefert. Diese ist wieder wie gewöhnliche Essigsäure substituierbar.

Phenyloxyessigsäure, **Mandelsäure**, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot COOH$. Aus bitteren Mandeln zu gewinnen. Synthetisch aus dem Benzaldehydcyanhydrin $C_6H_5 \cdot CH < {OH \atop CN}$.

Ferner gehört hierher die Phenylpropionsäure, Hydrozimtsäure, $C_6H_5CH_2CH_2COOH$, von der sich das l-Phenylalanin und **l-Tyrosin,** Produkte der Eiweißspaltung, ableiten. Tyrosin ist eine Oxyphenylaminopropionsäure (Oxyphenylalanin).

$$C_6H_4 < {OH \atop CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH}$$

Eine ungesättigte Säure dieser Reihe ist die Phenylacrylsäure, **Zimtsäure**, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COOH$, in vielen Balsamen, vor allem Storax. Entsteht durch Kondensation von Benzaldehyd mit essigsaurem Natrium, $C_6H_5CHO + CH_3COONa = C_6H_5CH : CHCOONa + H_2O$. Kommt ebenso wie Malein- und Fumarsäure (s. § 66) in zwei stereomeren Formen vor.

Der dazu gehörige Zimtaldehyd, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHO$, findet sich im Zimtöl.

Auch die o-Oxyzimtsäure $C_6H_4 < {OH \atop CH : CH \cdot COOH}$ zeigt zwei stereomere Formen, von denen die trans-Form als Cumarsäure beständig ist, während die cis-Form, die Cumarinsäure, nur in Salzen existiert, frei aber sofort in ihr Anhydrid übergeht, das

$$\textbf{Cumarin}\ C_6H_4 < {O \text{———————} \atop CH : CH} \text{—} CO$$

den wirkenden Bestandteil des Waldmeisters (Asperula odorata) und der Tonkabohnen. Wird zum Desodorieren des Jodoforms verwendet. Es ist ein *α*-Benzopyron (§ 102).

Eine Dioxyzimtsäure ist die Kaffeesäure, die frei und in Estern vielfach in Pflanzen vorkommt.

§ 90. **Benzaldehyd,** Bittermandelöl, C_6H_5CHO.

Vorkommen: In Verbindung mit Blausäure und Traubenzucker in den bitteren Mandeln, als Glykosid (Amygdalin) (s. auch § 97).

Synthese: Durch Oxydation des Benzylalkohols und Reduktion der Benzoesäure; technisch durch Oxydation von Benzylchlorid mit Bleinitrat oder aus Toluol über Benzalchlorid $C_6H_5CHCl_2$, das durch Kalkmilch in Benzaldehyd übergeht.

Eigenschaften: Flüssigkeit, stark aromatisch riechend, ein wenig löslich in Wasser.

Verwendung: In der Parfümerie, für Seifen.

Benzoesäure C_6H_5COOH.

Vorkommen: Im Benzoeharz, Perubalsam, im Harn von Pflanzenfressern als Hippursäure (s. u.).

Synthesen: Aus Benzaldehyd durch Oxydation.

Aus dem zugehörigen Nitril (Cyanbenzol, Benzonitril) C_6H_5CN durch Verseifung.

Darstellung: Aus dem Benzoeharz; technisch aus Toluol durch Überführen in $C_6H_5CCl_3$ (Einleiten von Chlor) und Kochen mit Wasser, oder direkte Oxydation.

Glänzende, weiße Blättchen, F. 121°, Kp. 250°. Leichtes Antisepticum, Herzmittel.

Bildet wie jede Carbonsäure Salze (Benzoate), Ester, Chlorid Benzoylchlorid, C_6H_5COCl, nicht zu verwechseln mit Benzylchlorid, $C_6H_5CH_2Cl$ (s. o.), Amid (Benzamid) $C_6H_5CONH_2$ usw.

Benzoylglykokoll, Hippursäure $C_6H_5CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$ findet sich im Harn der Pflanzenfresser, entsteht in deren Stoffwechsel aus dem Glykokoll der Eiweißkörper und der in den Pflanzen enthaltenen Benzoesäure; bei Zufuhr von Benzoesäure auch bei anderen Tieren: erste bekannt gewordene Synthese im Tierkörper.

§ 91. **Derivate der Benzoesäure.** Im Kern substituierte Benzoesäuren: drei Chlorbenzoesäuren, drei Aminobenzoesäuren.

o-Oxybenzoesäure, **Salicylsäure** (*Piria* 1839) (Name von Salix, die Weide, in der zuerst der Salicylaldehyd gefunden wurde),

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OH_{(1)} \\ COOH_{(2)} \end{matrix}$$

Vorkommen: Frei in den Blüten von Spiraea ulmaria; als Methylester im Öl von Gaultheria procumbens (Wintergrünöl), das in der Parfümerie und therapeutisch verwendet wird.

Synthese: Aus o-Aminobenzoesäure durch Diazotierung und Kochen mit Wasser (§ 84).

Darstellung: Aus Phenolnatrium und Kohlensäure bei 140°. $C_6H_5ONa + CO_2 = C_6H_4 < {OH \atop COONa}$.

Farblose Prismen, leicht in heißem, schwer in kaltem Wasser löslich. F. 159°. Zerfällt beim Erhitzen mit Kalk wieder in Phenol und Kohlensäure.

Konservierungsmittel für Früchte u. dgl., für Wein und Fleisch verboten. Salicylsäure ist ein wichtiges Fieber- und schmerzlinderndes Mittel, besonders bei Gelenkrheumatismus, auch als Natriumsalz, sowie in zahlreichen Spezialpräparaten für innere und äußerliche Anwendung; am wichtigsten die Acetylsalicylsäure $C_6H_4 < {O \cdot COCH_3 \atop COOH}$ **(Aspirin).**

Der dazu gehörige Alkohol ist das Saligenin $C_6H_4 < {OH \atop CH_2OH}$ als Glykosid Salicin in Weiden und Pappeln; der zugehörige Aldehyd heißt Salicylaldehyd.

o-Aminobenzoesäure ist die Anthranilsäure,

$$C_6H_4 < {NH_2 \atop COOH}$$

eine technische sehr wichtige Substanz, da sie auf dem Synthesewege des Indigos liegt. Hergestellt meist aus Phthalimid durch Chlorkalk + NaOH.

p-Oxybenzoesäure, der Salicylsäure isomer; bildet als Methyläther die Anissäure, $C_6H_4 < {OCH_3 \atop COOH}$, p-Methoxybenzoesäure; der dazu gehörige Aldehyd ist der Anisaldehyd, $C_6H_4 < {OCH_3 \atop CHO}$, der im Anisöl und Fenchelöl vorkommt. Ein ähnlicher Körper ist das Vanillin, das aromatische Prinzip der Vanilleschoten, das heute fabrikmäßig synthetisch hergestellt wird. Es hat die Formel

$$C_6H_3 \begin{cases} CHO_{(1)} \\ OCH_{3(3)}, \\ OH_{(4)} \end{cases}$$

ist also p-Oxy-m-Methoxybenzaldehyd.

Derivate der para-Aminobenzoesäure sind lokale Anästhetica: der Äthylester ist das Anästhesin, die m-Oxy-p-aminobenzoesäure als Methylester ist Orthoform, komplizierter sind Novocain und Tutocain.

Das Imid einer o-Sulfobenzoesäure $C_6H_4 < {SO_2 \atop CO} > NH$ ist der Süßstoff Saccharin.

Eine Trioxybenzoesäure ist die **Gallussäure,**

$$C_6H_2 < {(OH)_3(_{3,\ 4,\ 5}) \atop COOH(_1)}$$

die neben Tannin in den Galläpfeln und im Tee vorkommt. Feine seideglänzende Nadeln. Geht beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung in Pyrogallol über.

Gallussaures Wismut ist Dermatol, ein jodhaltiges Wismutgallat Airol, beides Wundpulver (Jodoformersatz).

Tinte ist ursprünglich (Eisengallustinte) eine Mischung von Gallussäure mit Ferrosulfat, deren Oxydation durch eine Spur freier Schwefelsäure verhindert wird. Bringt man diese Lösung auf das Papier, so wird durch dessen Gehalt an Basen die Säure neutralisiert, und es bildet sich durch Oxydation die tiefschwarze, in Wasser unlösliche Ferriverbindung. Jetzt benutzt man vielfach die Alizarinblau, Indigolösung und freie Schwefelsäure enthaltende Alizarintinte.

§ 92. Gerbstoffe. Die Gallussäure (und ebenso einige andere in Pflanzen vorkommende Oxysäuren) haben die Eigenschaft, kompliziertere Derivate zu bilden, indem die Carboxylgruppe der einen in die Oxygruppe der anderen eingreift:

$$Ar < {OH \atop CO \cdot O \cdot Ar \cdot COOH}$$

Nach Analogie mit den Polypeptiden nannte *Emil Fischer* diese Stoffe Depside (von *δέψειν*, gerben) und bezeichnete sie ebenfalls je nach der Zahl der Glieder als Di-, Tri-Depside usw. Zu den Depsiden gehören einige natürlich in Flechten vorkommende Stoffe. Von solchen Depsiden leiten sich nun ein großer Teil der in den Pflanzen weit verbreiteten Gerbstoffe oder Gerbsäuren ab, die Tannoide, insofern als sie Glykoside solcher komplizierten Oxysäuren sind. Eine andere Gruppe, die Catechine, sind dagegen den Anthocyanen nahestehende Flavanderivate (*Freudenberg*), hierzu auch Quebracho-Gerbstoff. Solche Stoffe, die zu den Zwecken des Gerbens (s. u.) sehr wichtig sind, finden sich in der Eichenrinde,

Kastanien-, Fichtenrinde, ferner in vielen tropischen Gerbstoffen (Quebracho, Mangrove, Gambir usw.).

Der wichtige Gerbstoff der Galläpfel, das **Tannin** (Acid. tannicum) ist durch *Emil Fischer* als Glykosid der Galloylgallussäure, als Penta-digalloyl-glucose erkannt und auch synthetisch hergestellt worden.

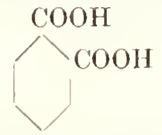
Tannin ist ein weißes in Wasser lösliches Pulver, das u. a. auch im Tee vorkommt. Es fällt Eiweiß und viele Alkaloide. Ähnlich ist das Hamameli-Tannin und die Chebulinsäure der Myrobalanen, wichtige Gerbstoffe.

Verbindungen von Tannin mit Metallen (z. B. Wismut, Tannigen) oder mit Eiweiß (Tannalbin) sind als Mittel gegen Darmerkrankungen wichtig.

Auf der Eigenschaft Eiweiß zu fällen, beruht auch das Gerben des Leders, das es haltbar und geschmeidig macht. Die von Epidermis und Fettschicht befreiten Häute werden in die Gerbbrühe (Eichenrinde, Quebracho usw.) gebracht und dort belassen, bis sie „gar" sind. Neben dieser uralten „Lohgerberei" oder „Rotgerberei" gibt es noch die mit Alaun, resp. Al-Sulfat, NaCl, Mehl und Eigelb betriebene Weißgerberei und die mit Tran allein durchgeführte Sämischgerberei oder Ölgerberei (zur Erzeugung von Waschleder). Bei diesen Vorgängen spielen stets sehr komplizierte Gärungen durch allerlei Bakterien eine Rolle. Außerdem gibt es noch die sog. Chromgerberei mit Chrom(3)salzen. Künstliche Gerbstoffe werden aus Phenolsulfosäuren durch Formaldehyd dargestellt (Neradole u. ä.).

§ 94. Polycarbonsäuren des Benzols.

o-Benzoldicarbonsäure, **Phthalsäure**



Darstellung: Durch Oxydation des Naphthalins mit rauchender Schwefelsäure oder in Sauerstoff mit Katalysator bei 520°. Gibt leicht ein Anhydrid

$$C_6H_4 < \genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO} > O$$

Das Phthalsäureanhydrid reagiert mit Phenolen und bildet sehr wichtige Stoffe, die Phthaleine, z. B.: Phenolphthalein:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > O + 2C_6H_5OH = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C < \begin{matrix} C_6H_4OH \\ C_6H_4OH \end{matrix} \\ \diagdown CO—O \end{matrix} + H_2O$$

Phenolphthalein

das als Indicator für die Maßanalyse und als Abführmittel verwendet wird.

Ferner mit Resorcin das Fluoresceein, eine sehr energisch, selbst in sehr verdünnter Lösung fluorescierende Substanz, die mit Brom das Tetrabromfluorescein oder **Eosin**, einen sehr wertvollen roten Farbstoff liefert. Das entspr. Jodderivat ist das Erythrosin.

Mit NH_3 unter Druck erhält man das ebenfalls für die organische Synthese (Einführung von Aminogruppen) wichtige Phthalimid $C_6H_5 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > NH$. Phthalsäure und Phthalimid haben sehr große Bedeutung erlangt als Ausgangsstoff für die moderne Synthese des Indigo (s. § 101), sowie des Anthrachinons (§ 99).

m-Benzoldicarbonsäure, Isophthalsäure, p-Benzoldicarbonsäure, Terephthalsäure.

Eine Benzolhexacarbonsäure ist die Mellithsäure $C_6(COOH)_6$, die bei der Oxydation des Graphits mit Salpetersäure entsteht und als Al-Salz im sog. Honigstein in Braunkohlenlagern vorkommt. Durch diese Bildung ist der Beweis geführt, daß der Benzolring schon im Graphit vorgebildet ist; er ist auch in den anderen natürlichen Kohlen, nicht aber im Diamant vorhanden.

§ 95. Hydrierte Benzolderivate entstehen durch Auflösen aller oder einiger Doppelbindungen.

Die Stammsubstanz ist das Hexahydrobenzol oder Cyclohexan

$$\begin{matrix} & CH_2 & \\ H_2C & & CH_2 \\ H_2C & & CH_2 \\ & CH_2 & \end{matrix}$$

Es ist u. a. durch Anlagerung von Wasserstoff an Benzol mit Nickel als Katalysator zu erhalten, desgl. andere hydrierte Benzolderivate.

Substituierte Cyclohexane finden sich als Naphthene im kaukasischen Petroleum.

Ein Hexaoxycyclohexan ist der Inosit $C_6H_{12}O_6$, eine süßschmeckende inaktive Substanz, die sich in vielen Pflanzen findet, sowie im Herzmuskel und anderen tierischen Geweben; ähnliche „Ringzucker" in Pflanzen.

Von hydroaromatischen Kernen leiten sich ferner die Sterine ab, einwertige Alkohole sehr komplizierter Struktur mit 4 hydrierten, zusammengefügten Ringkernen und langen Seitenketten. Phytosterine in Pflanzen, Cholesterin frei und als Fettsäureester in Blut, Gehirn und Galle, vor allem aber im Wollfett (§ 50). Ergosterin als ständiger Begleiter des Cholesterins ist die Muttersubstanz des antirachitischen Vitamins, das daraus durch Belichtung entsteht (*Windaus*). Von demselben Grundkern leiten sich ab die Gallensäuren (Cholsäure u. a.) in der Galle; ähnlich ist auch das weibliche Brunsthormon (Progynon).

§ 96. Terpene und Campher. Die Terpene sind wichtige Pflanzenstoffe, die sich in den meisten ätherischen Ölen vorfinden, und einen Wohlgeruch aufweisen. Sie stehen in engen genetischen Beziehungen zu ungesättigten Alkoholen der Fettreihe, die ebenfalls in den ätherischen Ölen als charakteristische Bestandteile vorkommen, wie z. B. Geraniol, die man ebenso wie einige Aldehyde (Citral u. a.) früher auch als Terpene mit offener Kette bezeichnet hat.

Heute versteht man unter T. nur die Derivate des Hexahydrocymols

```
                CH · CH3
          H2C /    \ CH2
          H2C \    / CH2
C10H20 =        CH
                |
                CH
               /  \
            CH3    CH3
```

das man als **Menthan** bezeichnet. Menthan selbst kommt in der Natur nicht vor. Von ihm leiten sich durch Eintritt

zweier Doppelbindungen eine Reihe von Menthadiënen $C_{10}H_{16}$ ab, die einfachen Terpene, z. B. Limonen, Terpinene. Ferner findet sich ein Alkohol des Menthans, das Menthol, z. B. im Pfefferminzöl; medizinisch als Antisepticum usw. benutzt.

Ein zweiwertiger Alkohol ist das Terpin, von dem sich das Cineol als Bestandteil vieler ätherischer Öle herleitet.

Von einem Menthen $C_{10}H_{18}$ mit einer Doppelbildung leiten sich der Alkohol Terpineol, das Keton Pulegon in ätherischen Ölen ab.

Komplizierter gebaut sind die Terpene $C_{10}H_{16}$, die sich vom Pinen und Camphan ableiten.

Pinen $C_{10}H_{16}$ ist der Hauptbestandteil des Terpentinöls, das aus dem Harzsaft von Koniferen durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen wird. Der Rückstand ist Kolophonium.

Terpentinöl löst Harze usw.; deshalb in der Ölmalerei viel verwendet. Jetzt sehr wichtig als Ausgangsmaterial für die synthetische Darstellung des echten Camphers. Die Konstitution des Pinens ist

$C \cdot CH_3$

HC CH

$\frac{CH_3}{CH_3} > C$

H_2C CH_2

CH

es enthält also die charakteristische Isopropylgruppe in sog. „innerer Bindung" in Meta-Stellung.

Demgegenüber enthält die Camphangruppe die innere Bindung in Parastellung.

Camphan $C_{10}H_{18}$:

$C \cdot CH_3$

H_2C CH_2

$CH_3C{\cdot}CH_3$

H_2C CH_2

CH

Der den einfachen Terpenen resp. dem Pinen entsprechende Kohlenwasserstoff ist hier das Camphen

$C_{10}H_{16}$. Der sekundäre Alkohol des Camphans $C_{10}H_{18}O$ ist das **Borneol;** in der Natur in Dryobalanops Camphora, Borneocampher. Ein stereomeres Isoborneol kann aus Pinen gewonnen werden: Bornylchlorid $C_{10}H_{17}Cl$ entsteht aus Pinen + HCl, wird dann in Isoborneol übergeführt.

Das dazugehörige Keton endlich ist der **Japancampher,** Kampfer schlechthin, $C_{10}H_{16}O$; aus Laurus Camphora, hauptsächlich in Formosa. Im Großen synthetisch hergestellt durch Oxydation des Isoborneols (s. o.). Farblose Prismen von charakteristischem Geruch. Antisepticum und Herzmittel. Technisch verwendet zur Fabrikation von Celluloid (mit Nitrocellulose s. § 80).

Höhere Terpene sind die Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$, die z. T. hydrierte Naphthalinkerne haben, ferner Diterpene $C_{20}H_{32}$ und Triterpene $C_{30}H_{48}$. Diese enthalten Trimethyl-naphthaline.

Den Terpenen verwandt ist der **Kautschuk** $(C_5H_8)_x$, der erhärtete Milchsaft verschiedener tropischer Pflanzen. Wird durch Schwefel (weich oder hart) vulkanisiert, um ihm die nötige Elastizität bei verschiedenen Temperaturen zu geben. Kautschuk baut sich auf aus Isopren C_5H_8 (§ 39) als hochmolekulares Kolloid, das aber auch noch unter Umständen Krystallstruktur zeigt; jedoch ist die genauere Struktur noch umstritten. Es kann sich um Ringgebilde handeln oder um lange offene Isoprenketten, echte Polymere, nach *K. H. Meyer* ca. 100 C_5H_8, die dann noch durch Nebenvalenzen verbunden sind (§ 80), nach *Staudinger* um wahre Riesenmoleküle mit einem Molgew. von ca. 100000. Dieselbe Grundstruktur zeigt die Guttapercha, die von anderen tropischen Pflanzen stammt und ein sehr wichtiges Isoliermaterial für Kabel ist. Dem Kautschuk sehr ähnliche, verwendbare Stoffe können aus Isopren und einigen ähnlichen Kohlenwasserstoffen (Butadienen) synthetisch erhalten werden.

Glykoside

§ 97. Die natürlich vorkommenden Glykoside (§ 76) sind Pflanzenstoffe, die bei der Hydrolyse mit verdünnten Säuren oder durch Enzyme, die sich meist gleichzeitig in den Pflanzen vorfinden, in der Weise gespalten werden,

daß eins der Spaltungsprodukte ein Zucker ist; meist β-d-Glucose, doch kommen auch Pentosen häufig vor, bisweilen auch Biosen, stets der β-Reihe. Der andere Paarling, das Aglukon, ist ein aromatischer, meist stickstofffreier Stoff, Alkohole, Phenole, Flavone (§ 101) usw. Sie sind ätherartige Abkömmlinge der Zuckerarten, wie es auch die einfachen Alkoholglykoside (§ 76) und die Disaccharide sind, und als Reservestoffe für den Zuckerhaushalt aufzufassen. Viele Glykoside enthalten Blausäure als Cyanhydrin gebunden (cyanogene Gl.); sie sind vielleicht nicht nur als Zucker-, sondern auch als Stickstoffreserven aufzufassen.

Emil Fischer hat außer den einfachen Alkoholglucosiden noch eine Reihe natürlicher synthetisch dargestellt, auch einige cyanogene Glucoside. Von den zahlreichen Glykosiden, die z. T. giftig und pharmakologisch wichtig sind, seien nur wenige erwähnt:

Amygdalin in bitteren Mandeln, Kirschkernen usw. zerfällt durch das Enzym Emulsin in Blausäure, Benzaldehyd und Glucose.

Salicin (in Weiden) liefert Saligenin (§ 91).

Phlorizin in den Wurzeln von Obstbäumen gibt Phloroglucin (§ 88). Phlorizin erzeugt bei subkutaner Injektion eine Zuckerausscheidung im Harn.

Sinigrin im schwarzen Senfsamen gibt Allylsenföl.

Medizinisch sehr wichtig sind die Glykoside der Fingerhutblätter (Digitalis), die der Strophantusarten, sowie die Anthraglykoside (§ 99).

Auch die meisten Pflanzenfarbstoffe sind glykosidisch gebunden, so Indigo als Indikan (§ 102), Alizarin, ferner die gelben Flavonfarbstoffe der Blüten und die roten, blauen und violetten Anthocyane in Blüten und Früchten.

Glykosidähnlich sind die zahlreichen in Pflanzen vorkommenden Saponine, sowie ein Teil der Gerbstoffe (§ 92). Die Saponine enthalten z.T. hydrierte Naphthalinkerne, sind den Triterpenen verwandt.

Glykoside der Purinbasen meist mit Pentosen (d-Ribose) finden sich in den Nucleinsäuren (§ 103). Glykoside, die Galaktose enthalten, sind die sog. Cerebroside des Gehirns.

Diphenyl, Triphenylmethan

§ 98. Diphenyl besteht aus zwei zusammenhängenden Benzolkernen:

$$\bigcirc - \bigcirc = C_6H_5 - C_6H_5.$$

Entsteht beim Leiten von Benzoldampf durch ein glühendes Rohr, oder aus Brombenzol mit Natrium.

Ebenso substituierbar wie einfaches Benzol, z. B.

$$\begin{array}{l} C_6H_4NH_2 \\ \vert \\ C_6H_4NH_2 \end{array} = \text{Benzidin, Stammsubstanz wichtiger Farbstoffe, z. B. des Kongorots.}$$

stoffe, z. B. des Kongorots.

Anders konstituiert sind die Körper, die sich vom Methan durch Ersatz seiner Wasserstoffe durch Phenyl ableiten.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array} > CH_2 \quad \text{Diphenylmethan}$$

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5 \quad \text{Benzophenon}$$

(rein aromatisches Keton).

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \diagdown \\ C_6H_5 - CH \\ C_6H_5 \diagup \end{array} \quad \text{Triphenylmethan.}$$

Dieser Kohlenwasserstoff ist die Stammsubstanz von sehr wichtigen Farbstoffen. Man teilt sie folgendermaßen ein:

Es leiten sich ab:

I. Vom Diaminotriphenylmethan

$$\begin{array}{r} NH_2C_6H_4 \diagdown \\ NH_2C_6H_4 - CH \\ C_6H_5 \diagup \end{array}$$

das Malachitgrün oder Bittermandelölgrün, das aus Benzaldehyd und Dimethylanilin dargestellt wird (Kondensation mit Hilfe von Zinkchlorid).

$$C_6H_5CHO + \begin{array}{l} C_6H_5N(CH_3)_2 \\ C_6H_5N(CH_3)_2 \end{array}$$

$$= C_6H_5CH < \begin{array}{l} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{array} + H_2O.$$

Dabei entsteht das Leukomalachitgrün (Tetramethyldiamino-triphenylmethan), das, an und für sich farblos, durch Oxydation und Salzbildung in den Farbstoff übergeht. Bei allen Farbstoffen dieser Gruppe finden wir ähnliche Verhältnisse. Der sauerstofffreie Körper (Leukobase) ist farblos. Durch Oxydation geht die CH-Gruppe in C(OH) (Carbinol, Farbbase) über, und diese

bildet dann den Farbstoff, indem sie mit Säuren unter Wasseraustritt Salze vom „fünfwertigen“ Stickstoff (in Wirklichkeit vom komplexen Ion Ammonium $[NH_4]^{\cdot}$) bildet, die sich in ihrer Struktur vom Chinon (§ 88) ableiten (chinoide Bindung), z. B.

$$C\begin{cases} C_6H_4 \cdot NH_2 \\ C_6H_4 \cdot NH_2 \\ C_6H_4 = NH_2Cl \end{cases}$$

(salzsaures Pararosanilin).

Nach neueren Anschauungen ist es zweifelhaft, ob diese chinoiden Formeln — die sich bei allen Farbstoffen anwenden lassen — mehr sind als eine bequeme Schreibform für die Tatsache, daß farblose Basen mit Säuren gefärbte Salze ergeben. Man neigt sich dazu, alle diese Reaktionen als Übergang normaler Strukturen (Pseudoformen) in Komplexformen zu deuten, die sich vom Kohlenstoffatom mit der Koordinationszahl 3 ableiten (*Hantzsch*), also Carboniumbasen. Es wäre z. B. zu schreiben der Übergang vom Kohlenwasserstoff Triphenylmethan zu seinem farblosen Triaminoderivat (Leukobase), dann zum noch farblosen Carbinol, dann in die unbeständige wahre Farbbase, mit Säure zum Farbstoff (Pararosanilin):

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\Big\rangle CH \rightarrow \begin{matrix} H_2N \cdot C_6H_4 \\ H_2N \cdot C_6H_4 \\ H_2N \cdot C_6H_4 \end{matrix}\Big\rangle CH \rightarrow \begin{matrix} H_2N \cdot C_6H_4 \\ H_2N \cdot C_6H_4 \\ H_2N \cdot C_6H_4 \end{matrix}\Big\rangle C \cdot OH \rightarrow \left[\begin{matrix} H_2NC_6H_4 \\ H_2NC_6H_4 \\ H_2NC_6H_4 \end{matrix} C\right]^{\cdot} C$$

Dieser koordinativ dreizählige Kohlenstoff ist in allen Fällen ein Chromogen, da auch das freie Radikal Triphenylmethyl (s. u.) bereits gefärbt ist.

II. Vom Triaminotriphenylmethan:

1. Vom Pararosanilin (Triaminotriphenylcarbinol) leitet sich u. a. das Methylviolett ab, ein Gemisch von Tetra- bis Hexamethylpararosanilin. Sein Jodmethylat (Addition von CH_3J an den Stickstoff, quartäre Base s. § 46) ist ein grüner Farbstoff (Methylgrün). Die verschiedenen Arten Anilinblau sind Phenylrosaniline.

2. Triaminodiphenyltolylcarbinol, **Rosanilin**, dessen salzsaures Salz den sehr wichtigen Farbstoff **Fuchsin** darstellt.

$$C\begin{cases} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \\ C_6H_3(CH_3) = NH_2Cl \end{cases}$$

Die Farbstoffe werden erhalten, wenn man Anilin (2 Mole) mit 1 Mol p-Toluidin oxydiert. Die Methylgruppe des Toluidins

liefert dann den Methankohlenstoff. Ist im Anilin noch o-Toluidin enthalten, so bleibt diese Methylgruppe am Kern erhalten; es entsteht Rosanilin.

3. Aus Trioxytriarylmethanen entstehen die Aurine, z. B. Rosolsäure, als saure Beizenfarbstoffe benutzt.

$$C \begin{cases} C_6H_3(CH_3)OH \\ C_6H_4OH \\ C_6H_4 = O \end{cases}$$

Auch das Phenolphthalein und Eosin (§ 94) lassen sich vom Triphenylmethan, und zwar seiner Carbonsäure, ableiten:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > C < \begin{matrix} C_6H_4 \cdot COOH \\ OH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} OHC_6H_4 \\ OHC_6H_4 \end{matrix} > C \begin{matrix} \diagup C_6H_4 \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{matrix} CO$$

Triphenylcarbinolcarbonsäure Phenolphthalein.

Auch hier haben die stark gefärbten Salze chinoide Struktur:

$$\begin{matrix} NaO \cdot C_6H_4 \\ O : C_6H_4 \end{matrix} \rangle C \cdot C_6H_4 \cdot COONa.$$

Auch die Sulfosäuren werden vielfach verwendet, z. B. Säurefuchsin.

Man unterscheidet speziell für histologische Zwecke basische und saure Farbstoffe, je nachdem die die Färbkraft bedingende (sog. chromophore) Gruppe basisch oder sauer ist. Basisch sind z. B. Methylenblau, Fuchsin, Methylviolett, Methylgrün; sauer Eosin, Säurefuchsin. Aus einer Kombination beider entstehen mitunter neutrale Farbstoffe. Die basischen färben z. B. Kerne, die sauren Protoplasma. Sehr wichtig, namentlich für die Histologie des Blutes (*Paul Ehrlich*). Einige dieser Farbstoffe haben eine spezifisch giftige Wirkung auf parasitische Protozoen, z. B. Trypanosomen (Fuchsin, Trypanrot).

Eine sehr interessante Verbindung ist das Triphenylmethyl $(C_6H_5)_3C$, das aus dem Triphenylchlormethan mit Zink entsteht. Es hat eine freie Valenz und ist deshalb sehr reaktionsfähig, auch an der Luft nimmt es sofort Sauerstoff auf. Geht sehr leicht in Hexaphenyläthan über, aus dem es sich andererseits bildet (bewegliches Gleichgewicht, vgl. Anorg. Ch.).

$$2(C_6H_5)_3 \rightleftarrows (C_6H_5)_3C \cdot C(C_6H_5)_3.$$

Solche „freien Radikale“ sind jetzt schon in größerer Zahl bekannt.

Dibenzyl ist symmetrisches Diphenyläthan

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5;$$

das Diketon heißt Benzil. Stilben ist Diphenyläthylen.

Kondensierte Ringsysteme

§ 99. Das Naphthalin $C_{10}H_8$ enthält zwei sog. kondensierte Benzolkerne, die in folgendem Schema aneinander geheftet sind:

```
          CH  CH
    CH  ⁄ \ C ⁄ \  CH
       |    |    |        = C10H8
    CH  \ ⁄ C \ ⁄  CH
          CH  CH
```

Naphthalin: weiße Krystalle, unlöslich in Wasser, F. 80°, Kp. 218°. Im Steinkohlenteer.

Gibt ebenso wie Benzol Substitutionsprodukte: Nitro-, Aminonaphthalin, Naphthoesäure usw., jedoch gibt es zwei Monoderivate:

α-Naphthol β-Naphthol

Dagegen gibt es schon 10 Isomere bei 2 gleichen Substituenten, 14 bei 2 verschiedenen.

Naphthalin ist technisch sehr wichtig als Treibmittel für Motore und als Ausgangsmaterial für zahlreiche wichtige Farbstoffe, sowie für Phthalsäure (§ 91). Naphthalin und β-Naphthol sind antiparasitische Mittel.

Bei der katalytischen Hydrierung gehen erst 4 H an einen Kern, dann entsteht Tetrahydronaphthalin (Tetralin); bei stärkerer Einwirkung Dekahydronaphthalin (Dekalin). Diese Substanzen dienen als Lösungsmittel für Lacke, auch als Motorentreibstoffe.

Die Naphthalinazofarbstoffe sind von meist dunklen Nuancen. Naphtholblau, Kongorot, Benzopurpurin usw.

Anthracen, ebenfalls im Teer, hat drei Kerne

$$C_6H_4 < {CH \atop CH} > C_6H_4 = \quad = C_{14}H_{10}.$$

Die feinere Struktur ist noch zweifelhaft, hier ist die orthochinoide Formel von *Auwers* geschrieben.

Konstitutionsbeweis durch Synthese aus Benzol + Tetrabromäthan mit Hilfe von $AlCl_3$:

$$C_6H_6 + \begin{matrix} BrCHBr \\ | \\ BrCHBr \end{matrix} + C_6H_6 = C_6H_4\begin{matrix} CH \\ \\ CH \end{matrix}C_6H_4 + 4HBr$$

Durch Oxydation entsteht Anthrachinon

Dieser für zahlreiche Farbstoffe wichtige Stoff wird jetzt auch synthetisch aus Phthalsäureanhydrid + Benzol mit $AlCl_3$ als Katalysator im großen hergestellt:

$$+ H_2O.$$

Das wichtigste Derivat des Anthracens ist das **Alizarin,** ein Dioxyanthrachinon.

Prachtvoller roter Farbstoff, im Krapp. Seine synthetische Darstellung aus Anthrachinon wird fabrikmäßig betrieben (*Liebermann* u. *Graebe*).

Das Alizarin findet sich im Krapp als Glykosid, das durch ein spezifisches Ferment gespalten wird. Ähnliche Glykoside, die sog. Anthraglykoside von Anthrachinonderivaten finden sich in verschiedenen Pflanzen. Einige davon haben abführende Wirkung, die Emodine aus Rhabarber, Faulbaum, Aloe u. a. Auch das Chrysarobin ist ein Anthraglykosid.

Durch Kondensation von Aminoanthracen mit Glycerin (s. Chinolin) entsteht Anthrachinolin, von dem sich das Alizarinblau, ein wichtiger Farbstoff, ableitet, der meist zu Tinten benutzt wird. Auch andere wichtige Farbstoffe, wie die Indanthrene, entstehen aus Aminoanthracen.

Isomer mit Anthracen das Phenanthren, das auch drei Ringe enthält, aber anders gebunden.

oder $\begin{matrix} C_6H_4 - CH \\ | \quad\quad \| \\ C_6H_4 - CH \end{matrix}$

Stammsubstanz des Morphins.

Phenanthrenchinon, $\begin{matrix} C_6H_4 - CO \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4 - CO \end{matrix}$

II. Heterocyclische Verbindungen

§ 100. Fünfringe. Ringe, in denen nicht nur C-Atome sich aneinanderreihen, bezeichnet man als „heterocyclische Ringe". Als fremde Elemente können N, S, O fungieren, es gibt vor allem Ringe mit 5 und 6 Gliedern. Außer den einfachen Ringgebilden gibt es aber auch hier in mannigfachen Kombinationen Doppelringe, dem Naphthalin ähnlich gebaut, wobei meist nur der eine Ring heterocyclisch ist. Solche Doppelringe sind Chinolin, Isochinolin, Indol. Purin enthält zwei heterocyclische Ringe. Die heterocyclischen Stoffe spielen eine große Rolle in der Natur. Unter ihnen finden sich sehr wichtige Spaltprodukte des Eiweiß und der Nucleinsäuren, sowie Farbstoffe und Alkaloide.

Von den heterocyclischen Fünfringen seien erwähnt das Pyrrol

$$\begin{array}{l} CH = CH\diagdown \\ | \qquad\qquad\quad\;\; >NH \\ CH = CH\diagup \end{array}$$

und sein hydriertes Produkt Pyrrolidin

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH_2\diagdown \\ | \qquad\qquad\qquad >NH \\ CH_2 - CH_2\diagup \end{array}$$

Pyrrol findet sich im Steinkohlen- und Knochenteer. Farblose Flüss. Kp. 131°. Der Pyrrolkern ist auch im Eiweißmolekül enthalten, da die α-Pyrrolidincarbonsäure (Prolin) ein Eiweißspaltprodukt ist. Auch manche Alkaloide enthalten Pyrrolringe. Vor allem aber ist der Pyrrolring deswegen wichtig, weil er den Grundkern der Blut-, Gallen- und Blattfarbstoffe bildet. Die Blutfarbstoffe geben nach Abtrennung des Eisens die Porphyrine, die auch sonst in der Natur vorkommen. Diese sind wieder nahe verwandt mit anderen Porphyrinen, die als Derivate des Chlorophylls auftreten, das fast genau denselben Kern enthält, aber anstatt des Eisens Magnesium (*Willstätter*). Das Chlorophyll, der grüne Farbstoff der Pflanze, ist ein Ester des komplizierten Pyrrolkörpers, Chlorophyllid, mit einem Alkohol Phytol $C_{20}H_{39}OH$.

Der Grundkern ist nach *Hans Fischer* das Porphin: 4 Pyrrole durch 4 CH-Gruppen verbunden. Durch Substitution von Methyl- und Äthylgruppen in die 4 Kerne entstehen die sauerstofffreien Ätioporphyrine, die bereits für Blutfarbstoff und Chlorophyll etwas verschieden sind. Porphyrine sind Carbonsäuren, indem Äthylgruppen — C_2H_5 in Propionsäuregruppen — $CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ übergehen. Sie sind schon sehr zahlreich, von den vielen synthetisch hergestellten kommen nur relativ wenige natürlich vor. Durch Ausbildung von ungesättigten Gruppen entsteht das Protoporphyrin, das durch Einführung von Eisen in komplexer Bindung endlich das Hämin ergibt (Synthese von *Hans Fischer*). Hämin endlich in komplexer Bindung an den Eiweißkörper Globin ist der eigentliche Blutfarbstoff Hämoglobin.

Von den fünfgliedrigen Kernen sind noch wichtig die mit 2 Stickstoffen. Man unterscheidet je nach der Stellung der beiden N:

```
      NH                  NH
     /  \                /  \
   CH    N             CH    CH
   ||    ||            ||    ||
   CH — CH             CH —  N
   Pyrazol     und     Imidazol
```

Vom Pyrazol leitet sich der wichtige Arzneistoff Antipyrin (Phenyldimethylpyrazolon) aus Phenylhydrazin + Acetessigester ab (I).

```
          N · C6H5                 CH2 · CH(NH2) · COOH
         /   \                     |
(I)  OC       N · CH3        (II)  C ——— N\
     HC ===== C · CH3              ||        >CH
                                   CH ——— NH/
```

Vom Imidazol oder Glyoxalin leitet sich das Histidin (II) ab, ein Spaltprodukt aller Proteine.

Es ist Imidazylaminopropionsäure.

Bei der Erhitzung spaltet Histidin CO_2 ab und geht in Imidazyläthylamin über, das als Histamin pharmakologisch angewendet wird. Es wirkt intensiv auf die glatte Muskulatur, z. B. des Uterus, als Wehentreibmittel, auch auf die Magensekretion, wird auch im Stoffwechsel gebildet. Ähnliche Stoffe finden sich im Mutterkorn (Ergotamin) und in der Hypophyse.

Der Imidazolring bildet sich sehr leicht durch Einwirkung von NH_3 auf Stoffe der Fettreihe, Glyoxal, Zucker usw. Es ist dies wahrscheinlich ein Weg der Synthese heterocyclischer Stoffe in der Pflanze. Auch die cyclischen Harnstoffderivate (§ 74) sind in weiterem Sinne zum Teil Imidazolderivate, vor allem aber das Purin (§ 103).

Es gibt auch Fünfringe mit 3 und 4 Stickstoffen.

Ein Fünfring, in dem Sauerstoff die Brücke bildet, ist das Furan (I)

```
    CH = CH\                CH = CH\
I   |       >O,        II   |        \O
    CH = CH/                CH = C·CHO/
```

dessen Derivate leicht aus Zuckern entstehen. So gibt Schleimsäure beim Erhitzen Brenzschleimsäure, Furancarbonsäure. Aus Pentosen entsteht durch Säurewirkung der Aldehyd des Furans, das Furol oder Furfurol von der Formel II. Es ist dem Benzaldehyd sehr ähnlich. Angenehm brotähnlich riechende Flüssigkeit, Kp. 162°.

Bei Ersatz des Sauerstoffes durch Schwefel bekommt man das Thiophen

```
CH = CH
|       \
|        >S
|       /
CH = CH
```

Es findet sich im Benzol des Handels und bildet den Benzolderivaten analoge Verbindungen, die diesen sehr ähnlich sind.

§ 101. Heterocyclische Sechsringe. Ersetzt man im Benzol ein CH durch N, erhält man **Pyridin.**

```
       CH
     /    \\
CH          CH
||          |
CH          CH
     \    //
       N
```

Pyridin kommt im Steinkohlenteer und Knochenöl vor. Wird zur Denaturierung („Vergällung") des technisch benutzten Spiritus verwendet, um ihn ungenießbar zu machen.

Farblose, intensiv riechende Flüssigkeit vom Kp. 115°. Es gibt 3 Monoderivate. Die 3 Methylpyridine, Picoline, im Steinkohlenteer. Alle Pyridine sind basischer Natur, durch Bildung eines komplexen Kations am Ring-N (Pyridinium) $[C_5H_5NH]^{\cdot}$. Eine Pyridincarbonsäure ist die Nicotinsäure,

durch Oxydation des Nicotins. Ein Hexahydropyridin ist das Piperidin, eine starke Base infolge der Hydrierung des Ringes,

$$\begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ CH_2 & & CH_2 \\ CH_2 & & CH_2 \\ & NH & \end{array}$$

entsteht durch Aufspaltung aus dem Piperin, dem Alkaloid des Pfeffers. Auch andere wichtige Alkaloide sind Pyridinderivate.

Von den 6-Ringen mit 2 N seien hier erwähnt Pyrimidin und Pyrazin

$$\begin{array}{ccc} & N & \\ CH & & CH \\ N & & CH \\ & CH & \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{ccc} & N & \\ HC & & CH \\ HC & & CH \\ & N & \end{array}$$

Von ersterem leiten sich einige physiologisch wichtige Stoffe ab, die als Spaltprodukte der Nucleinsäuren aufgefunden sind: Thymin, Uracil und Cytosin, ferner enthalten die Purinkörper (§ 103) einen mit dem Imidazolring (s. o.) kondensierten Pyrimidinkern.

Pyrazine entstehen leicht aus Aldehyden mit Ammoniak. Ein Hexahydropyrazin ist das Diäthylendiamin oder Piperazin. Gichtmittel.

Sauerstoffhaltige 6-Ringe sind die Pyrone

$$CH\left\langle\begin{matrix}CH = CH\\ CH - CO\end{matrix}\right\rangle O \quad \text{und} \quad CO\left\langle\begin{matrix}CH = CH\\ CH = CH\end{matrix}\right\rangle O$$

α-Pyron $\qquad\qquad$ γ-Pyron

Muttersubstanzen wichtiger Pflanzenstoffe, so der Mekonsäure des Opiums, ferner von verschiedenen natürlichen Farbstoffen, Flavonen (§ 102).

Das Pyron ist besonders dadurch interessant, daß der Ringsauerstoff als basischer Komplexbildner und damit scheinbar vierwertig auftritt, also Säuren zu echten Salzen addiert, die man in Analogie zu den Ammoniumverbindungen (§ 46) als Oxoniumverbindungen bezeichnet, und die auch anderweitig bekannt sind.

§ 102. Kondensierte heterocyclische Ringe. Ebenso wie zwei Kohlenstoffringe zusammentreten, können auch

ein carbocyclischer und ein heterocyclischer Ring zusammentreten. Es sind sehr viele solcher Kombinationen bekannt, doch interessieren an dieser Stelle nur wenige. Eine Kombination von Benzol und Pyrrol ist die Stammsubstanz les Indigo, das Benzopyrrol oder Indol:

$$C_6H_4\langle{}^{CH}_{NH}\rangle CH$$

(Strukturformel: Benzolring mit CH, CH, NH; oder $C_6H_4 < \frac{CH}{NH} > CH$)

Indol, ebenso wie sein Methylderivat Skatol (I) entstehen bei der Fäulnis der Eiweißkörper aus Tryptophan und finden sich deshalb im Kot. Indolderivate, und zwar vor allem Indoxyl (II)

$$\text{I}\quad C_6H_4 < \frac{C \cdot CH_3}{NH} > CH \qquad \text{II}\quad C_6H_4 < \frac{C(OH)}{NH} > CH$$

auch regelmäßig im Harn (Indikan), gepaart mit Schwefelsäure. Geht durch Oxydation leicht in Indigo über. Eine Indylaminopropionsäure ist das **Tryptophan,** ein Spaltprodukt der Eiweißkörper. Auch synthetisch hergestellt.

Isatin entsteht durch Behandeln von Indigo mit Salpetersäure.

$$C_6H_4 < \frac{CO}{N} > C \cdot OH$$

Aus 2 Indolkernen gebildet ist das wichtigste Derivat, Indigo oder Indigoblau, es hat die Formel

$$C_6H_4 < \frac{CO}{NH} > C : C < \frac{CO}{NH} > C_6H_4$$

Indigo ist ein seit uralten Zeiten bekannter, schöner blauer Farbstoff („Indicum", aus Indien stammend), der aus einigen Pflanzen, vor allem aus der Indigopflanze (Indigofera tinctoria) gewonnen wird. Die Pflanze enthält ein Glykosid (Indican) des Indoxyls, aus dem es durch ein Ferment oder verdünnte Säuren abgespalten und gleichzeitig zu Indigo oxydiert wird. Blaues Pulver, in den meisten Lösungsmitteln außer Chloroform und Anilin

unlöslich. Sublimiert unzersetzt. Geht durch Reduktion [Umwandlung der CO-Gruppen in C(OH)] über in Indigweiß (durch Alkohol und Eisenvitriol, oder Traubenzucker), das in Alkalien löslich ist und sich in dieser Lösung sehr schnell wieder zu Indigo oxydiert. Man bringt also die zu färbenden Stoffe in die farblose Lösung und setzt sie dann der Luft aus (Indigoküpe). Solche Küpenfarbstoffe sind seither in den verschiedensten Farben und ganz verschiedenen chemischen Gruppen synthetisch hergestellt und überaus wertvoll.

Indigo löst sich in konzentrierter rauchender Schwefelsäure zu Sulfosäuren, die in Wasser löslich sind (Indigolösung, Indigocarmin).

Indigo ist nach mannigfachen Methoden synthetisch hergestellt worden, zuerst von *Baeyer*. Doch erst einige neuere Verfahren haben die künstliche Darstellung konkurrenzfähig gemacht, so daß sie den natürlichen Indigo weitgehend verdrängt hat.

Der Weg geht entweder über das Phenylglycin $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$ oder dessen o-Carbonsäure, die mit starken Alkalien, z. B. $NaNH_2$, Indoxyl liefern, das dann durch Luftoxydation in Indigblau übergeht. Phenylglycin oder die Carbonsäure werden aus Anilin oder Anthranilsäure durch Kondensation mit Chloressigsäure dargestellt.

Neben dem Indigoblau enthält die Pflanze noch das isomere Indirubin.

Eine Kondensation von Piperidin mit Pyrrolidin ist der einigen Alkaloiden zugrunde liegende Tropanring (§ 105).

Benzopyronderivate sind Cumarin (§ 93), ferner vom γ-Pyron Chromon $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} O \cdot CH \\ \| \\ CO \cdot CH \end{matrix}\right.$ und sein Phenylderivat Flavon, von denen sich eine große Reihe wichtiger Pflanzenfarbstoffe (Anthocyane, Anthoxanthine usw.) ableiten, die in Form von Glykosiden auftreten (*Willstätter*). Nahe verwandt damit, aber sauerstoffärmer sind die Gerbstoffe der Catechin-Gruppe (*Freudenberg*).

§ 103. Eine Kombination eines Pyrimidinringes mit einem Imidazolringe enthalten die **Purinbasen**, die sehr wichtige tierische und pflanzliche Stoffe sind. Sie leiten sich ab vom Purin (*Emil Fischer*).

```
(1)N = CH(6)
   |     |
(2)HC    C(5)_ NH(7)
   ||    ||       \
   ||    ||        >CH(8)
(3)N  —  C(4)_ N //
              (9)
```

Das Purin selbst ist von *Emil Fischer* synthetisch aufgebaut worden. Die wichtigsten Derivate sind:

```
 N = C · NH2
 |    |
HC    C — NH
||    ||     \
||    ||      >CH
 N —  C — N //
```

6-Aminopurin (Adenin)

```
 N = C(OH)
 |    |
HC    C — NH
||    ||     \
||    ||      >CH
 N —  C — N //
```

6-Oxypurin (Hypoxanthin)

```
     N = C(OH)
     |    |
H2N · C   C — NH
     ||   ||     \
     ||   ||      >CH
     N —  C — N //
```

2-Amino 6-oxypurin (Guanin)

```
     N = C(OH)
     |    |
(OH)C     C — NH
    ||    ||     \
    ||    ||      >CH
     N —  C — N //
```

2, 6-Dioxypurin (Xanthin)

```
     N = C(OH)
     |    |
(OH)C     C — NH
    ||    ||     \
    ||    ||      >C(OH)
     N —  C — N //
```

2, 6, 8-Trioxypurin (Harnsäure).

Harnsäure (*Scheele* 1776). Im Harn, besonders der Vögel, dessen Hauptbestandteil sie bildet. (**Guano:** Massenhafte Ablagerungen von Vogelexkrementen auf einigen Inseln des Stillen Ozeans. Sehr wertvolles Düngematerial.) Ferner in Schlangenexkrementen, Blut und Muskelsaft der Fleischfresser. Bildet Blasensteine und Ablagerungen in den Gelenken bei der Gicht.

Darstellung: Aus Schlangenexkrementen und Guano durch Natronlauge, Reinigen des Natronsalzes und Zersetzen mit Salzsäure.

Eigenschaften: Sehr schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Äther. Bei der Oxydation wird sie in Alloxan (§ 74) und Harnstoff gespalten.

Wird durch Erhitzen mit Salpetersäure und Übergießen mit Ammoniak in Murexid, saures purpursaures Ammonium übergeführt. Goldgrüne Prismen, in Wasser mit prachtvoll purpurroter Farbe löslich. Früher sehr geschätzter Farbstoff, vorzügliche Reaktion auf alle Harnsäurederivate (Murexidprobe).

Adenin frei in einigen Samen, als Nucleotid (s. u.) Adenylsäure im Muskel; Guanin im Schweineharn. Xanthin aus Guanin durch salpetrige Säure, im Harn. Dimethylxanthine: Theophyllin in Teeblättern, **Theobromin** im Kakao, Tee, Kolanuß. Trimethylxanthin, **Caffein** oder Thein, im Kaffee, Tee, Kakao, Maté und der Kolanuß. Sämtliche genannten Purine sind von *E. Fischer* u. a. synthetisch gewonnen und werden heute z. T. auch künstlich im großen hergestellt.

Theophyllin (Theocin) und Theobromin in verschiedenen Doppelsalzen (Agurin, Diuretin usw.), sind sehr wichtige harntreibende Heilmittel (Diuretica), Caffein ist ein wichtiges Herzmittel. Alle wirken erregend und Müdigkeit beseitigend (Wirkung der genannten Genußmittel).

Adenin und Hypoxanthin sowie einige Pyrimidine sind Spaltprodukte der **Nucleinsäuren,** der wesentlichen Bestandteile der Zellkerne. Die Purinbasen sind in den Nucleinen als Glykoside an Zucker gebunden, und zwar z. T. an d-Ribose (§ 77), z. T. an eine andere Pentose. Diese Glykoside (Nucleoside) sind dann wieder in esterartiger Bindung an Phosphorsäure zu den Nucleotiden, und die einzelnen Nucleotide untereinander und mit den Nucleosiden der Pyrimidine (§ 101) zu den komplizierten Nucleinsäuren gebunden. Es bilden sich im Organismus aus den Nucleinsäuren durch eine Reihe von Fermenten erst Adenin und Guanin, daraus durch Entfernung der Aminogruppe (Desaminierung) Hypoxanthin resp. Xanthin; diese gehen durch weitere Oxydation in Harnsäure über, und diese wieder in Allantoin (§ 74), das das Endprodukt der Purinkörperzersetzung im Körper bildet, sofern es nicht, was noch nicht entschieden, bei einigen Tieren weiter in Harnstoff übergeht. Bei anderen (Mensch) scheint die Harnsäure das letzte, unangreifbare Stoffwechselprodukt zu sein. (Näheres s. in meinem Grundriß d. Biochemie, 6. Aufl., 1929.)

§ 104. Chinolin und Isochinolin. Ersetzt man im Naphthalin ein CH durch N, so erhält man je nach dem Ort des Stickstoffeintritts Chinolin oder Isochinolin

oder

Chinolin findet sich im Steinkohlenteer.

Synthetisch aus Anilin und Glycerin durch Oxydation und Wasserabspaltung (Konstitutionsbeweis).

$$C_6H_5NH_2 + CH_2OH{-}CHOH{-}CH_2OH + O = C_9H_7N + 4H_2O$$

Vgl. § 99, Alizarinblau.

Farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit. Stammsubstanz vieler Alkaloide. Im Tierkörper findet sich als einziges Chinolinderivat die Kynurensäure im Hundeharn, eine Oxychinolincarbonsäure.

Isochinolin, ebenfalls im Teer, ist wichtig nur als Stammsubstanz einiger Alkaloide.

Von heterocyclischen Dreiringsystemen, die sich also vom Anthracen ableiten, seien als Stammsubstanzen wichtiger Farbstoffe kurz erwähnt: Acridin (I) und Phenazin (II).

I (CH, N) II (N, N)

Von einem schwefelhaltigen Ringsystem, dem Thiazin oder Thiodiphenylamin $C_6H_4\langle{}^{NH}_{S}\rangle C_6H_4$ leitet sich der wichtige Farbstoff Methylenblau ab, dessen Leukobase (§ 98) ein Tetramethyl-diamino-thiodiphenylamin darstellt:

$$(CH_2)_3NC_6H_3\langle{}^{NH}_{S}\rangle C_6H_3N(CH_3)_2.$$

§ 105. Alkaloide. Der Begriff der Alkaloide ist kein scharf abgegrenzter. Versteht man darunter stickstoff-

haltige basische Pflanzenstoffe, so faßt man Cholin und andere einfache Basen mit ein, was gewöhnlich nicht beabsichtigt wird. Im allgemeinen versteht man unter Alkaloiden alle natürlich vorkommenden Basen, die heterocyclische Ringe enthalten. Dann schließt man natürlich auch Eiweißabbaustoffe, wie Prolin, Indol, Tryptophan, Histidin ein, sowie die Purinstoffe. Damit gibt man wieder die Beschränkung auf Pflanzenstoffe auf, und erkennt auch tierische Alkaloide an. Die meisten Alkaloide sind giftige und heilkräftige Substanzen, andere sind aber physiologisch wirkungslos. Eine große Reihe von Alkaloiden ist in ihrer chemischen Natur völlig aufgeklärt, zum Teil synthetisch hergestellt, andere sind nur in großen Zügen bekannt, sehr viele noch wenig oder gar nicht. Die meisten Alkaloide finden sich stets nur in nahe verwandten Pflanzen, und in diesen meist wieder eine Reihe chemisch verwandter Alkaloide. Nur wenige, wie z. B. Berberin, sind in mehreren Pflanzenfamilien verbreitet. Die chemisch gut bekannten gehören folgenden Systemen an:

1. Ein Imidazolderivat ist das schweißtreibende Pilocarpin. Über die Purine s. § 103.

2. Pyridin-Piperidingruppe.

Nicotin, das A. des Tabaks, enthält eine Pyridin- und eine Pyrrolgruppe. Sehr giftig.

Piperin, A. des Pfeffers. Verbindung des Piperidins (§ 101) mit der Piperinsäure, einer vom Benzol abzuleitenden stickstofffreien Säure.

Coniin, das sehr giftige A. des Schierlings, ist ein Propylpiperidin. Das erste synthetisch gewonnene A. (*Ladenburg* 1886).

Auch die A. der Betelnuß von der Palme Areca, sowie das als Asthmamittel wichtige Lobelin aus Lobelia sind Piperidinderivate.

3. Alkaloide mit kondensiertem Piperidin-Pyrrolidinkern. Von einem sehr eigenartigen Ringkomplex leiten sich die wichtigen Alkaloide der Atropingruppe und der Cocaingruppe ab (*R. Willstätter*). Es ist dies eine Kondensation von Piperidin mit Pyrrolidin von der Grundform

$$\begin{array}{lll} CH_2 - & CH - & CH_2 \\ | & | & | \\ & NH & CH_2 \\ | & | & | \\ CH_2 - & CH - & CH_2 \end{array}$$

Davon leiten sich die Stammsubstanzen der Alkaloide ab:

$$\begin{array}{lll} CH_2 - & CH - & CH_2 \\ | & | & | \\ & N \cdot CH_3 & CH_2 \\ | & | & | \\ CH_2 - & CH - & CH_2 \end{array} \qquad \begin{array}{lll} CH_2 - & CH - & CH_2 \\ | & | & | \\ & N \cdot CH_3 & CHOH \\ | & | & | \\ CH_2 - & CH - & CH_2 \end{array}$$

Tropan — Tropanol (Tropin)

$$\begin{array}{lll} CH_2 - & CH - & CH \cdot COOH \\ | & | & | \\ & N \cdot CH_3 & CHOH \\ | & | & | \\ CH_2 - & CH - & CH_2 \end{array}$$

Tropincarbonsäure (Ekgonin).

Sämtlich synthetisch hergestellt (*Rich. Willstätter*).

Vom Tropin leiten sich ab: **l-Hyoscyamin** und seine racemische Verbindung d,l-H., **Atropin,** die Alkaloide der Solanaceen, z. B. Bilsenkraut, Tollkirsche usw., während das ebendort vorkommende Skopolamin von einem dem Tropin ähnlichen Kern abstammt.

Sämtlich sehr giftig und wichtig als Heilmittel. Erzeugen Pupillenerweiterung, Rauschzustände, Gehirnlähmung. Atropin und Hyoscyamin sind Salze des Tropins mit der Tropasäure

$$C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} /\!\!/ CH_2 \\ \backslash COOH \end{array}$$

Mandelsaures Tropin ist das (künstlich hergestellte) Homatropin.

Vom Ekgonin leiten sich die Alkaloide der **Cocaingruppe** ab. Danach ist Cocain selbst der Methylester des Benzoylekgonins. Im Rohcocain sind noch andere Ekgoninderivate vorhanden, die wertlos sind. Man spaltet also aus diesen das Ekgonin ab und stellt daraus wieder reines Cocain synthetisch her.

Das Cocain ist eines der wichtigsten Heilmittel als lokales schmerzbetäubendes Mittel. Es findet sich in den Blättern von Erythroxylon coca, Südamerika.

Natürliches l-Cocain ist 1923 von *Willstätter* völlig synthetisiert worden. Dabei entsteht auch ein Pseudococain, dessen d-Form als Psicain ebenfalls als Anästheticum verwendet wird, es ist wenig giftig.

Das Tropacocain der javanischen Koka ist ein Derivat eines stereomeren Tropins (Pseudotropin). Ähnlich verwendet.

4. Zwei kondensierte Piperidinkerne, aber in analoger Art wie im Tropin gebunden, enthalten die A. des Granatbaumes, Punica granatum, Pelletierin und Pseudopelletierin. Letzteres hat die Konstitution:

$$\begin{array}{lll} CH_2 - & CH \; - & CH_2 \\ | & | & | \\ CH_2 & N(CH_3) & CO \\ | & | & | \\ CH_2 - & CH \; - & CH_2. \end{array}$$

5. Chinolinderivate sind die ungemein wichtigen A. der Chinarinde (Cinchona, Remijia). Vor allem **Chinin,** als Fiebermittel und Spezificum bei Malaria, ferner Cinchonin, Cuprein u. a. Enthalten neben dem Chinolinring noch einen sehr komplizierten weiteren Stickstoffring.

Wahrscheinlich gehören auch die höchst giftigen A. der Aconitumarten zu den Chinolinderivaten.

6. Isochinolinderivate.

Zu dieser Gruppe gehören vor allem die A. des **Opiums,** aus Papaver somniferum (Mohn). Diese wichtige Droge enthält einige 20 Alkaloide, von denen **Morphin,** als Narcoticum, das wichtigste ist. Zu derselben Untergruppe gehört das **Codein,** das ähnlich, aber schwächer wirkt. Die andere Untergruppe ist die des Papaverins (Papaverin, Narcotin, Laudanosin usw.). Diese A. sind relativ einfache Isochinolinderivate. Dagegen zeigt die Morphingruppe (Morphin, Codein, Thebain) eine höchst komplizierte Struktur. Sie enthält neben dem Isochinolinkern noch einen Phenanthrenkern. Papaverin wirkt krampflösend, z. B. bei Darmspasmen, dagegen ist Thebain geradezu ein Krampfgift. Einen Phenanthrenkern enthält nach *Windaus* auch das Alkaloid der Herbstzeitlose, Colchicin, wichtig als Gichtmittel.

Isochinolinderivate sind ferner Hydrastin und Hydrastinin aus Hydrastis canadensis, und Berberin, die dem Narcotin nahe verwandt sind, ferner z. B. die A. der Corydaliswurzel und der

Colombowurzel, sowie die Salamandergifte. Nach *Spaeth* und *Perkin* gehören zu den Isochinolinbasen noch die sehr giftigen A. der Strychnosarten, Strychnin, Brucin und Curare. Unbekannter Konstitution sind u. a. Veratrin, Cytisin, Yohimbin u. v. a.

III. Biokolloide

Proteine oder Eiweißstoffe

§ 106. Die Konstitution der Eiweißkörper, die im lebenden Organismus eine so wesentliche Rolle spielen, ist nur in großen Zügen bekannt. Sie enthalten alle Stickstoff und Schwefel. Ihr Molekül besteht im wesentlichen aus einer Anzahl amid-(polypeptid-)artig aneinander gebundener Aminosäuren (vgl. § 60), doch ist über die Bindung dieser Polypeptidkomplexe untereinander noch sehr wenig bekannt. Jedenfalls ist das Proteinmolekül sehr groß; *Svedberg* hat Mol-Gew. von 35000 und vielfachen davon (bis in die Millionen) gefunden. Indessen tritt hier dieselbe Frage nach der Art des „Moleküls" auf, wie bei den Polyosen (§ 80). Wahrscheinlich ist auch das Protein, ebenso wie Albumosen und Peptone, ein durch Nebenvalenzen verbundenes Aggregat von Polypeptidketten als Grundkörpern. Viele Proteine sind in allen Lösungsmitteln unlöslich; soweit sie in Wasser löslich sind, werden sie durch konzentrierte Salze und Metallverbindungen, Tannin usw. ausgefällt, beim Erhitzen koaguliert usw.

Alle diese wichtigen Eigenschaften, die sowohl für die chemische Charakterisierung der Proteine und ihre Trennung, als auch für ihre biologische Bedeutung ausschlaggebend sind, hängen eng mit dem eigenartigen Zustand zusammen, den alle in Wasser löslichen Proteine aufweisen, dem kolloiden Zustand. Obwohl dieser nicht etwa auf die Proteine beschränkt ist, tritt er hier am wichtigsten hervor, und so sei an dieser Stelle das Nötigste über ihn gesagt. Näheres siehe in meinem Grundriß der Biochemie, 6. Aufl., Leipzig 1929 und *Oppenheimer-Matula*, Lehrbuch der Chemie, 2. Aufl. 1929.

Früher glaubte man nach dem Vorgange von *Graham*, daß es kolloide Stoffe gäbe, im Gegensatz zu den

sog. Krystalloiden; doch hat es sich gezeigt, daß es sich hier nur um einen besonderen Zustand der Stoffe handelt; demgemäß spricht man jetzt vom kolloiden Zustand. Freilich gibt es Stoffe, und dazu gehören eben die Proteine, die wegen ihrer gewaltigen Molgröße stets im kolloiden Zustand auftreten; er findet sich aber auch bei anderen ganz einfachen Stoffen, z. B. den Metallen (s. Anorg. Chemie). Der kolloide Zustand ist dadurch charakterisiert, daß die Stoffe nicht in echter Lösung sind, sondern nur in einer sehr feinen Verteilung im Lösungsmittel. Kolloidale Lösungen oder Sole sind also „Dispersionen“ eines Dispersoids in einem Dispersionsmittel. Die Teilchengröße dieser Dispersionen beträgt etwa von 0,1 μ bis 0,001 μ[1]), sie liegt unterhalb der Grenze der mikroskopischen Sichtbarkeit. Die Sole sind also im Gegensatz zu echten Lösungen nicht homogen, sondern heterogen, enthalten abgegrenzte Teilchen mit bestimmten Oberflächen und darauf beruhen die wichtigen und z. B. für die Bedeutung der Proteine in den Lebenserscheinungen der Zelle entscheidenden Eigenschaften der Kolloide.

Die Tatsache, daß die kleinsten Teilchen der Sole eben nicht wirklich gelöst, sondern nur suspendiert sind, bringt es nämlich mit sich, daß sich die festen Teilchen sehr viel leichter von der flüssigen Phase trennen, als bei echten Lösungen, daß also leichter Zustandsänderungen der Kolloide eintreten, bei denen die feste Phase sich abscheidet, ausfällt, aus dem Sol das Gel entsteht. Nach dem Grad des Zusammenhanges zwischen Dispersoid und Dispersionsmittel unterscheidet man zwei Arten von Kolloiden. Bei der einen handelt es sich im wesentlichen um nichts anderes, als um besonders feine Suspensionen. Die chemische Beziehung zwischen Dispersoid und Dispersionsmittel ist gering: die einzelnen kleinen Teilchen sind im Wasser völlig ungelöst. Diese Kolloide bezeichnet man als Suspensoide. Dazu gehören die meisten anorganischen Kolloide, besonders die Metalle usw. Im Gegen-

---

[1]) μ = 0,001 mm.

satz dazu findet bei den *Emulsoiden* eine Bindung von Wasser an das Kolloid statt, eine gegenseitige Beeinflussung, so daß beide Phasen, die flüssige und die feste, *beide* Stoffe gebunden enthalten. Zu den Emulsoiden gehören vor allem die *Proteine*. Ein *Eiweißsol* besteht also aus zwei Phasen, nämlich einer wäßrigen, die etwas Eiweiß wirklich gelöst enthält, und einer festen, die Eiweiß mit etwas aufgenommenem Wasser (Hydratwasser) enthält.

Die Lösungen von Emulsionskolloiden zeichnen sich dadurch aus, daß sie viel beständiger sind als die Suspensoide. Letztere werden z. B. durch geringe Mengen von Elektrolyten ausgeflockt, erstere erst durch viel größere Mengen usw. Die Ausflockung von Suspensoiden ist ferner *endgültig*, nicht umkehrbar. Hat man z. B. eine kolloidale Goldlösung ausgeflockt, so geht das Goldpulver nicht ohne weiteres wieder mit Wasser in Lösung, die kolloidale Struktur ist zerstört. Ausgefällte Emulsoide gehen dagegen beim Anrühren mit Wasser wieder in die Solform über. Auch scheinbar *trockene* Proteine lassen sich durch allmähliches Anrühren mit Wasser zunächst in ein Gel (*Gallerte*) verwandeln, dann in kolloidale Lösung bringen. Dieser Vorgang der *Quellung* ist also der Ausfällung gerade entgegengesetzt, und beide lassen sich bei Vermeidung gewisser Störungen mehrfach abwechselnd wiederholen.

Unter gewissen Umständen, wie z. B. Fällung mit Schwermetallsalzen, Erhitzen, geht diese Quellungsfähigkeit verloren, das so ausgefällte Eiweiß hat seine Natur als Emulsoid verloren, ist *denaturiert*.

Diese Zustände und ihre Änderungen sind bedingt durch das Auftreten *elektrischer Kräfte* an den kolloiden Teilchen, speziell Auftreten von *Eiweißionen*, doch kann ich darauf nicht näher eingehen.

Die große biologische Wichtigkeit der Eiweißkolloide für die Zelle beruht zum Teil auf dieser Neigung zu den erwähnten Zustandsänderungen, dem Wechselspiel zwischen *Quellung* resp. kolloidaler Lösung und *Entquellung* oder Ausfällung, vor allem unter dem Einfluß der Salze der umgebenden Flüssigkeiten. Damit im engsten

Zusammenhang steht aber die gewaltige *Oberflächenbildung* an den dispersen Teilchen, die weiter zu den wichtigen Erscheinungen der *Oberflächenspannung*, der *Adsorption* usw. Veranlassung gibt.

So ist der kolloide Zustand der Zellproteine sowohl für die Ausbildung der *Struktur*, wie auch für die Aufnahme von Stoffen in die Zelle von ausschlaggebender Bedeutung. Natürlich hat er nur insoweit Wichtigkeit, als die Proteine überhaupt in Wasser „*löslich*“ sind, für den erheblichen Teil der Proteine, die *unlöslich* sind, spielt er keine Rolle.

Man teilt die tierischen Eiweißstoffe jetzt folgendermaßen ein:

I. *Einfache Eiweißkörper.*

1. *Albumine*: löslich in Wasser, werden durch Zusatz von sehr wenig Säuren oder Alkalien *nicht* gefällt, fallen erst bei mehr als Halbsättigung mit Ammonsulfat aus. Serumalbumin, Ovalbumin, Lactalbumin; nahe verwandt *Globin*.

2. *Globuline*: unlöslich in Wasser, löslich in verdünnten neutralen Salzlösungen, fallen durch unvollständige Sättigung mit Ammonsulfat bei 25—48% aus. Serumglobulin, Fibrinogen usw.; hierzu als sehr nahe verwandt auch die *Muskelproteine*, Myosin und Myogen.

Zu den Globulinen gehören auch die meisten *Pflanzenproteine*, vor allem der Samen (*Edestin* usw.). Andere sind verschieden (Zein, Gliadin).

3. *Proteinoide*, auch Gerüsteiweiße, *Skleroproteine*, früher Albuminoide genannt. *Unlösliche* Eiweißkörper, z. B. *Kollagen* des Bindegewebes (gibt beim Kochen Glutin oder *Leim*); *Keratin* der Haare, *Elastin* der Sehnen usw.

4. *Histone* und *Protamine* sind relativ sehr einfache Proteine. Histone hauptsächlich in den sog. Nucleoproteiden der Zellkerne, Protamine im Fischsperma. Letztere bestehen aus nur wenigen Baustoffen, vor allem *Arginin*. Sie sind basischer Natur.

II. *Zusammengesetzte Eiweißkörper (Proteide).*

1. *Phosphorproteide*, vor allem das *Casein* der Milch. Säure, löslich in Alkali, unlöslich in Wasser.

Ferner die Vitelline, z. B. des Eidotters. Enthalten Aminophosphorsäuren.

2. Glykoproteide enthalten reichlich Aminozucker (§ 78): Mucin des Schleimes, Mucoide im Serum, in Knorpeln, Knochen, Haut usw.

3. Nucleoproteide sind die wesentlichsten Bestandteile der Zellkerne. Bestehen aus einem Eiweißkern (häufig Histon) und den Nucleinsäuren, komplizierten Stoffen, die neben Phosphorsäure noch Purine, Adenin und Guanin (§ 103), sowie Pyrimidine (§ 101) als Glykoside enthalten. Es sind wahrscheinlich einfach Salze der Nucleinsäuren mit Proteinen.

4. Hämoglobin, der rote Farbstoff des Blutes, enthält ein albuminähnliches Protein, das Globin, gebunden an einen eisenhaltigen Pyrrolkern (§ 100), das Hämin. Nimmt Sauerstoff auf und geht in Oxyhämoglobin über, das O_2 leicht wieder an die Gewebe abgibt (innere Oxydation). Näh. s. Grundriß der Biochemie.

III. Veränderte Eiweißkörper.

1. Acid- und Alkalialbuminate entstehen durch schwache Einwirkung von Säuren resp. Alkalien auf Eiweiß. Unlöslich in Wasser und Salzlösungen, löslich in Alkalien resp. Säuren.

2. Koagulierte Eiweißstoffe durch Kochen der Lösungen; bei der Fibringerinnung des Blutes (Umwandlung des Fibrinogens in Fibrin).

3. Albumosen und Peptone entstehen aus den Eiweißstoffen durch Hydrolyse (z. B. bei der Pepsinverdauung im Magen). Die Albumosen, unter denen man wieder verschiedene Arten (Proto-, Hetero-, Deutero-Albumosen) unterscheiden kann, werden durch Ammoniumsulfat aus ihren Lösungen ausgeschieden, die Peptone nicht. Die Peptone bilden das Endprodukt der Magenverdauung der Eiweißstoffe. Albumosen und Peptone stellen nicht einheitliche chemische Verbindungen, sondern Gemische verschiedener Abbauprodukte dar. Körper mit einigen Reaktionen der Albumosen und Peptone sind in den sog. Polypeptiden von *Emil Fischer* synthetisch erhalten worden; jedoch sind die Peptone nach ihrem Verhalten gegen Enzyme zweifellos nicht einfache Gemische von kurzgliedrigen Polypeptiden. Einige dieser

Polypeptide sind auch bei vorsichtiger Spaltung von Eiweißstoffen direkt aus ihnen erhalten worden. Durch die Fermente im Darm werden die Eiweißstoffe noch weiter verändert und gespalten; die Spaltprodukte werden resorbiert und im Organismus z. T. wieder zu Eiweiß regeneriert, z. T. abgebaut, und der Stickstoff als Harnstoff ausgeschieden.

Spaltungsprodukte der Eiweißstoffe. Beim Erhitzen der Eiweißstoffe mit konzentrierter Schwefelsäure oder bei der Verdauung mit Proteasen (§ 107) werden die Eiweißstoffe tiefgreifend gespalten. Man erhält so:

I. Aminosäuren.

Glycin (Glykokoll) (Aminoessigsäure).
Alanin (Aminopropionsäure).
Valin (Aminovaleriansäure).
Leucin und Isoleucin (Aminocapronsäuren).
Asparaginsäure (Aminobernsteinsäure).
Glutaminsäure (Aminoglutarsäure).

II. Diaminosäuren und ihre Derivate.

Ornithin (Diaminovaleriansäure).
Lysin (Diaminocapronsäure).
Arginin, ein Derivat des Ornithins; Agmatin, Aminobutylenguanidin, aus Protaminen erhalten, vielleicht sekundär aus Arginin durch Abspaltung von CO_2.

III. Oxyaminosäuren resp. Thioaminosäuren.

Serin (Aminooxymilchsäure), ferner Oxyglutaminsäure, wahrscheinlich auch Oxyaminobuttersäure und Oxyvalin.
Cystein (Aminothiomilchsäure) und noch einige andere schwefelhaltige Säuren.

IV. Benzolderivate.

Phenylalanin.
Tyrosin (Oxyphenylalanin).

V. Andere ringhaltige Verbindungen.

α-Pyrrolidincarbonsäure (Prolin).
Oxyprolin.
Histidin (Imidazylaminopropionsäure).
Tryptophan (Indylaminopropionsäure).

Sämtliche Eiweißspaltprodukte (Glycin ausgenommen) sind optisch aktiv, und zwar gehören sie alle — unbeschadet ihrer effektiven Drehung — der Linksreihe an, also zur l-Weinsäure und zur tierischen Milchsäure (*Karrer*).

§ 107. Toxine und Fermente. Eine sehr große Bedeutung haben in neuerer Zeit Stoffe gewonnen, die auch

stickstoffhaltige Kolloide sind, aber nicht Eiweißstoffe im engsten Sinne zu sein scheinen. Sie sind charakterisiert durch ihre merkwürdige, streng spezifische Wirksamkeit und ihre große Empfindlichkeit gegen äußere Einflüsse, besonders gegen Erwärmen. Man kann sie ganz allgemein auffassen als Systeme, die aus einer wirkenden chemisch definierten Substanz bestehen — die wir noch in keinem Falle auch nur der Gruppe nach kennen —, die gerade dadurch zu außerordentlich energischen Wirkungen aktiviert ist, daß sie auf der Oberfläche eines „kolloiden Trägers“ (*Willstätter*) ausgebreitet ist. Dieses Kolloid muß nicht unbedingt stets dasselbe sein, es ist möglich, daß dies eigentlich wirkende Agens auch mit wechselnden Trägern wirksam ist; aber einer muß vorhanden sein, ohne das Kolloid haben die Enzyme (und wohl auch die Toxine) keine sichtbare Wirkung mehr.

Die Toxine sind Stoffe von unerhörter Giftigkeit für empfängliche Tiere, während sie auf andere gar nicht einwirken. Sie werden vor allem von einigen Bakterien erzeugt (Tetanus, Diphtherie usw.). 0,00002 mg Tetanustoxin tötet eine Maus, während man einem Huhn die relativ tausendfache Menge ohne Schaden geben kann. Ihre Konstitution ist völlig unbekannt. Ähnliche Toxine sind die Schlangengifte, sowie die Gifte einiger Samen, so das Ricin des Ricinussamens und das Abrin des Jequiritysamens. Die Schlangengifte enthalten stickstofffreie, den Saponinen (§ 97) verwandte Stoffe, so das Ophiotoxin. Sie wirken zum großen Teil nur vom Blute aus, sind dagegen vom Munde aus harmlos. Besonders wichtig ist, daß man durch vorsichtige Einführung kleiner Mengen die Tiere gegen große Dosen desselben Giftes giftfest machen (immunisieren) kann und daß dann das Blut dieser Tiere spezifische Gegengifte (Antitoxine) enthält, die die Toxine unschädlich machen (*Behring*, *Ehrlich*, *Calmette*). Darauf beruht die Heilserumtherapie.

Die Fermente oder Enzyme sind Stoffe, die den Toxinen durch ihre Empfindlichkeit gegen Erwärmen und die strenge Spezifität ihrer Wirkung nahestehen. Doch ist die Art ihrer Wirkung eine ganz andere.

Sie zeigen als Hauptwirkung die Fähigkeit, komplizierte Stoffe zu spalten und sie, gewöhnlich unter Wasseraufnahme (Hydrolyse), in einfachere Stoffe überzuführen. Sie sind z. T. Ausscheidungen (Sekrete) lebender Zellen, z. T. haften sie mehr oder minder fest der lebenden Zelle an (Endoenzyme). Doch ist der früher gemachte Unterschied zwischen den Fermenten, die fest an lebenden Zellen haften (geformte F.), und den „ungeformten" Fermenten oder Enzymen kein prinzipiell durchgreifender. (Näh. s. mein Lehrbuch der Enzyme, Leipzig 1927.)

Die wichtigsten Fermente sind folgende:

A. Hydrolasen (hydrolytisch wirkende Enzyme)

I. Enzyme, die Eiweißkörper spalten (Proteasen).

A. Fermente, die genuine Proteine angreifen (Proteinasen) (*Grassmann*).

1. Das Pepsin der Magendrüsen spaltet Eiweißstoffe in schwach saurer Lösung (Magensaft enthält 0,2% HCl). Dabei entstehen Albumosen und Peptone.

2. Die Tryptase der Bauchspeicheldrüse spaltet in schwach alkalischer Lösung Eiweißstoffe bis zu Polypeptiden.

3. Das Papain der Papayafrüchte und die Fermente der „fleischfressenden Pflanzen" wirken ähnlich; am besten bei ganz schwach saurer Reaktion. Auch im Darm niederer Tiere finden sich Verdauungsfermente, ebenso in keimenden Samen usw. Wieder ähnlich sind die Proteasen der Zellen selbst (Hefen, Bakterien, Leukocyten, Organzellen) bei allen Lebewesen. Die tierischen Zellproteinasen nennt *Willstätter* Kathepsine. Wahrscheinlich bilden alle diese Proteasen eine verwandte „dritte Gruppe".

B. Ereptasen oder Peptidasen sind Enzyme, welche nur die aus Proteinen stammenden natürlichen Polypeptide in ihre Komponenten spalten. Sie greifen genuine Eiweißkörper nicht an, Peptone verhalten sich verschieden. Es gibt mehrere Gruppen von Ereptasen, darunter eine, die nur Dipeptide angreift (*Grassmann*). Peptidasen finden sich vor allem in den Geweben aller

Tiere und Pflanzen. Im Darmsaft und Pankreassaft (als Bestandteil des Fermentgemisches „Trypsin“) der Säugetiere findet sich auch eine Peptidase, das Erepsin.

5. Das Labenzym des Magens junger Tiere bringt Milch zur Gerinnung, indem es das Casein in Paracasein und eine Albumose spaltet; ersteres fällt als Kalkverbindung aus. Es ist wahrscheinlich mit den Zellproteasen der dritten Gruppe nahe verwandt, da auch Pflanzenproteasen Labwirkung zeigen, auch Pepsin.

6. Das Fibrinenzym (Thrombase) des Blutes, das das Fibrinogen in den Faserstoff, Fibrin, umwandelt. Es scheint der Pankreastryptase nahe zu stehen (*Waldschmidt-Leitz*).

II. Amidspaltende Fermente, Amidasen: Am wichtigsten Urease, die Harnstoff in kohlensaures Ammonium spaltet (§ 72). In Bakterien und einigen Pflanzen. Ähnliche Fermente führen die Aminopurine (§ 103) in Oxypurine über, so Guanin in Xanthin. Sie spielen im tierischen Stoffwechsel eine Rolle.

III. Esterasen spalten die Säureester-Bindung; z. B. Phosphorsäureester mit Glycerin oder Zucker, ferner Tannin usw. Am wichtigsten sind die fettspaltenden Enzyme (Lipasen) im Blut, Organen, Magensaft, Bauchspeichel, Samen und Pilzen. Spalten Fette in Glycerin und Fettsäure.

IV. Auf Kohlenhydrate wirkende Enzyme (Carbohydrasen).

1. Amylase (Diastase) spaltet Stärke in Maltose und Dextrine. Sie findet sich in vielen keimenden Samen, besonders im Malz, im Speichel, Blut, Darmsaft, Bauchspeichel und Organen aller höheren Tiere und in allen niederen Tieren und Pflanzen.

2. Maltase spaltet Maltose in Traubenzucker. Findet sich in Blut und Darmsaft, sowie in der Hefe usw.

3. Saccharase (Invertase) spaltet Rohrzucker in Glucose und Fructose; findet sich in der Hefe, im Darmsaft und in Pflanzen.

4. Laktase spaltet Milchzucker in Glucose und Galaktose; findet sich im Darmsaft besonders junger Tiere; in einigen Hefen (Milchzuckerhefen, Kefirpilzen); weiter gibt es Cellobiase, Gentiobase usw.

5. Cellulase spaltet Cellulose in Cellobiose; findet sich in Bakterien und bei einigen wirbellosen Tieren.

6. Einige andere, die Inulin und andere Kohlenhydrate (Hemicellulosen) spalten und danach besondere Namen erhalten haben.

V. Glykosidasen.

1. Emulsin spaltet das Amygdalin der bitteren Mandeln in Blausäure, Benzaldehyd und Traubenzucker, sowie einige andere Glykoside. In vielen Pflanzen, in einigen Pilzen. Es besteht aus mehreren nacheinander wirkenden Fermenten. Der Vorgang ist ziemlich kompliziert.

2. Myrosin spaltet das Sinigrin des schwarzen Senfsamens in saures schwefelsaures Kali, Zucker und Allylsenföl.

Es gibt weiterhin eine Menge mehr minder spezifische Glykosidasen, die stets in denselben Pflanzen vorkommen, wie die Glykoside.

Die zweite Hauptgruppe neben den Hydrolasen sind

B. Desmolasen

Sie katalysieren die Reaktionen des tieferen Abbaues der Zellstoffe, die Gärung (der Zucker) und die endgültige Oxydation zu $CO_2 + H_2O$. Sie sind zum großen Teil fest mit der lebenden Zelle verbunden und nicht oder nur zum kleinen Teil zu isolieren. Ihre wichtigste Untergruppe sind die Oxydoredukasen. Sie katalysieren sog. „gekoppelte Reaktionen", d. h. solche, bei denen eine Phase dehydriert, die andere hydriert wird. Das einfachste Beispiel ist die Dismutation der Aldehyde (§ 53), die man gewöhnlich so schreibt:

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot CHO \\ CH_3 \cdot CHO \end{matrix} + \begin{matrix} H_2 \\ | \\ O \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \cdot CH_2OH \\ CH_3 \cdot COOH. \end{matrix}$$

In Wirklichkeit verläuft sie biologisch anders: Ein Hydrat des Aldehyds gibt 2 H ab (Donator), ein Mol. Aldehyd nimmt diese auf (Acceptor); man schreibt also richtiger

$$CH_3CH\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix} + CH_3 \cdot CHO = CH_3 \cdot C\begin{matrix} /\!\!/ O \\ \diagdown OH \end{matrix} + CH_3 \cdot CH_2OH$$

oder, wenn man die Dehydrierung als wesentliche Reaktion schreibt, ganz allgemein:

$$CH_3 \cdot CH\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix} + Acc. \rightarrow CH_3 \cdot C\begin{matrix} /\!\!/ O \\ OH \end{matrix} + Acc\,..\,H_2.$$

In diesem Sinne nennt man die betr. Enzyme Dehydrasen (*Wieland*). Als Acceptoren, ebenso wie als Donatoren können die verschiedensten Stoffe fungieren, die in der Zelle wirksam sind; schließlich kann als Acceptor auch in einer bisher noch nicht widerspruchsfrei geklärten Weise der freie Sauerstoff auftreten; dann tritt die wahre Oxydation ein, indem der Acceptor Sauerstoff den abgespaltenen Wasserstoff zu Wasser oxydiert, z. B.

$$CH_3 \cdot CH\langle{}^{OH}_{OH} + O \rightarrow CH_3C\langle{}^{O}_{OH} + H_2O.$$

Solche Dehydrasen wirken im Stoffwechsel entscheidend mit, so gibt es ein Enzym, das Bernsteinsäure in Fumarsäure überführt, andere, die die Purine oxydieren (zu Harnsäure und Allantoin (§ 103)) u. a.

Am wichtigsten sind die Dehydrasen, die beim Zuckerabbau mitwirken, und zwar, wenn kein freier Sauerstoff eintritt, in dem höchst komplizierten Spiel des Hin- und Herschiebens von Wasserstoff von Donatoren an Acceptoren, das wir als Gärung kennengelernt haben (§ 78). Sie finden sich vereinigt in den Präparaten der „Gärungsenzyme“, vor allem in der Zymase *Buchners*, welche die alkoholische Gärung bewirkt. Sie ist durch Auspressung bei 200—300 Atmosphären Druck aus den zerriebenen Hefezellen oder durch freiwilligen Zerfall leicht getrockneter Hefe zu gewinnen. Es ist kein einheitliches Ferment, sondern eine Gruppe mehrerer nacheinander wirkender Fermente. Außer verschiedenen Dehydrasen enthält die Zymase noch das sehr wichtige Ferment, das aus Ketosäuren CO_2 abspaltet, die Carboxylase (*Neuberg*), z. B. aus Brenztraubensäure Acetaldehyd bildet:

$$CH_3 \cdot CO \cdot COOH = CH_3 \cdot CHO + CO_2.$$

Auf dieser Reaktion beruht die Kohlendioxydbildung bei der Gärung und wahrscheinlich die jeder lebenden Zelle bei der Atmung (§ 78). Aus dem Aldehyd bildet sich durch Reduktion Alkohol.

Dieselbe Fermentgruppe bewirkt die Milchsäuregärung des Zuckers. Milchsäurebildende Enzyme sind in fast allen Bakterien und in allen tierischen Geweben

enthalten und ebenfalls sehr fest gebunden. Sie bewirken bei Abschluß des Sauerstoffes den anoxybiontischen Stoffwechsel der Zellen.

Unsicher ist, wie gesagt, noch die Rolle von Enzymen bei der wahren Oxydation, d. h. Sauerstoffaufnahme. Man kann als wahrscheinlich annehmen, daß durch ein enzymähnliches Katalysatorsystem, nämlich einem dem Hämin sehr nahestehenden eisenhaltigen Farbstoff (*O. Warburg*) der Luftsauerstoff in aktiven (Peroxyd-) Sauerstoff übergeführt wird und nun den durch die Dehydrasen freigesetzten Wasserstoff zu Wasser oxydiert.

Außer diesem „Atmungsferment" gibt es aber noch andere Mechanismen, über deren Rolle die Meinungen noch sehr geteilt sind. So soll nach *Keilin* ein in allen Zellen vorhandener roter Farbstoff Cytochrom Wasserstoff aus den Zellstoffen aufnehmen und sich dann wieder durch O_2 oxydieren.

Den Zellstoffen wird also immer wieder durch intramolekulare Verschiebungen H_2 entzogen, zu H_2O „verbrannt"; dabei entstehende —COOH-Gruppen (bei der Dismutation von Aldehyden, s. o.) durch die Carboxylase als CO_2 abgespalten, und so schließlich das ganze Molekül endgültig in $CO_2 + H_2O$ zerlegt (Totalabbau). Die Oxydation bedarf danach besonderer Enzyme, der Oxydasen. Dazu gehören noch die Enzyme, die phenolische Chromogene zu Pigmenten oxydieren (Verfärbung von Früchten, Kartoffeln, Insektenblut usw.), z. B. die Oxydation von Tyrosin durch die Tyrosinase.

Auch die Oxydationsgärungen, z. B. Alkohol zu Essigsäure (Schnellessigfabrikation, § 49) verlaufen unter Mitwirkung von Dehydrasen und Oxydasen.

Endlich spielt im oxydativen Stoffwechsel noch ein in jeder atmenden Zelle vorhandenes Enzym Katalase mit, dessen Bedeutung noch nicht klar ist. Seine einzige chemisch nachweisbare Wirkung ist die Zerlegung von H_2O_2:

$$2\,H_2O_2 \rightarrow 2\,H_2O + O_2.$$

Man kann annehmen, daß H_2O_2 als sofort wieder zerlegtes Zwischenprodukt bei der Oxydation entsteht (*Wieland*).

Namen- und Sach-Verzeichnis

Die Ziffern bedeuten die Paragraphen



Buchdruckerei Richard Hahn (H. Otto) in Leipzig

Buchdruckerei Richard Hahn (H. Otto) in Leipzig